



Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium

Hamed Bouchouicha

► To cite this version:

Hamed Bouchouicha. Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium. Matériaux. Université de Lyon; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016LYSE1035 . tel-01366790

HAL Id: tel-01366790

<https://theses.hal.science/tel-01366790>

Submitted on 15 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 35-2016

Année 2016

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX ED34

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 14 mars 2016 par

M. BOUCHOUICHA Hamed

TITRE :

Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence
des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium

Directeurs de thèse :

Gérard Panczer et Riadh Ternane

JURY :

| | | |
|----------------------------|--|--------------------|
| Mme. Nadège OLLIER | Chercheur CEA, HDR, Ecole polytechnique Palaiseau | Rapporteuse |
| M. Faouzi SEDIRI | Maître de Conférences, HDR, Faculté des Sciences de Tunis | Rapporteur |
| M. Yannick GUYOT | Maître de Conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon 1 | Examineur |
| M. Dominique DE LIGNY | Professeur, Universität Erlangen-Nürnberg | Examineur |
| M. Gérard PANCZER | Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1 | Directeur de thèse |
| M. Riadh TERNANE | Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte | Directeur de thèse |
| Mme. Malika TRABELSI-AYADI | Professeur, Faculté des Sciences de Bizerte | Examinatrice |

Remerciements

Le travail faisant objet de ce mémoire a été réalisé au sein de l'Institut Lumière Matière (ILM-UMR 5306) de l'Université Claude Bernard Lyon I en collaboration avec le Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE-LR05ES09) de la Faculté des Sciences de Bizerte.

Je remercie vivement Madame Nadège OLLIER, Chargée de Recherches au CEA, Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole polytechnique Palaiseau et Monsieur Faouzi SEDIRI, Maître de Conférences à Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles de Tunis- Université Tunis El Manar, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie respectueusement Madame Malika TRABELSI-AYADI, Professeur Émérite à la Faculté des Sciences de Bizerte pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et m'encourager durant mon master et ma thèse, pour son soutien et ses précieux conseils, pour m'avoir aidé quand j'étais dans le besoin, sa disponibilité et sa grande servabilité me donnant les moyens d'avancer efficacement dans mon travail de recherche.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Madame Dalila BEN HASSEN-CHEHIMI, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte et la directrice du Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) pour sa gentillesse, son sourire et sa noblesse.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur Gérard PANCZER, Professeur à l'Université de Lyon I pour avoir dirigé très judicieusement ce travail. Je tiens à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Toutes ses compétences, ses qualités humaines, son optimisme et son amitié m'ont été d'un soutien inestimable au cours de ces années. Je le remercie pour toute son aide précieuse.

Ce travail doit énormément à Monsieur Riadh TERNANE, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, qui a assuré la codirection de ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et de passion et qui m'a fait partager son expérience. Je lui adresse mes plus chaleureux remerciements pour m'avoir initié dans le domaine de la recherche et pour sa disponibilité. Je le remercie également pour son soutien et ses encouragements durant ces années et surtout pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

J'assure ma profonde gratitude à Monsieur Yannick GUYOT, Maître de conférences - HC à l'Université de Lyon I, pour les conseils ainsi que les aides nombreuses et diverses qu'il m'a apportées. Je le remercie également pour toutes les remarques constructives, lors notamment de la rédaction des articles. Merci aussi pour les discussions générales sur le manuscrit.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur Dominique DE LIGNY, Professeur à Universität Erlangen-Nürnberg, pour son aide précieuse dans la préparation des échantillons vitrocéramiques et en spectroscopie de diffusion Raman à l'ILM ainsi que les mesures de la calorimétrie différentielle à balayage faites à Erlangen. Un grand merci également pour les discussions lors de la rédaction de l'article, ses conseils toujours judicieux et sa gentillesse.

Je remercie Monsieur Mauro Luciano BAESSO, Professeur à Universidade Estadual de Maringá ainsi qu'à toute son équipe, de la synthèse des échantillons verres aluminosilicatés de calcium dopés à l'euporium.

Je remercie sincèrement Madame Marie-France JOUBERT, Directeur de l'Institut Lumière Matière, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je désire exprimer mes remerciements les plus sincères à Messieurs Bernard CHAMPAGNON, Georges BOULON, Alain MERMET, Jérémie MARGUERITAT, Jacques LE BRUSQ, mesdames Valérie MARTINEZ, Dominique VOUAGNER, Christine MARTINET et tous les autres membres de l'ILM, que je n'ai pas cités et qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Un merci tout particulier à Madame Françoise CHAMPION (secrétaire à l'ILM) pour son aide continuelle.

Je voudrais remercier Laurent GROVALET, personnel aux services techniques et instrumentation à L'ILM ainsi que, Ruben VERA du Centre de diffractométrie.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de mes collègues qui se sont succédés à mes côtés. En particulier, Robson (Brésil), Emmanuel, Antoine, Simon, Adrien, Assia et Elodie (France) ainsi que Faten, Hanen, Olfa, Mohamed, Abd el Kader, Slim, Najib et Radhouan (Tunisie) pour l'ambiance de travail, de fraternité et de joie qu'ils ont installé.

Merci, enfin à ma grand-mère mes parents, mes sœurs Mouna et Rahouba et à toute ma famille (merci Saber, Anis,...) ainsi que, mes chers amis Ikram, Dali et Sofiene pour leur confiance et leur encouragement lors de ces nombreuses années d'études.

Merci à toutes les personnes qui m'ont soutenu, encouragé depuis toujours et qui ont contribué de près ou de loin, au bon déroulement de ce travail.

Table de matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre 1 : Verres et vitrocéramiques pour application LED..... | 4 |
| 1.1 LED : Historique et évolution | 4 |
| 1.1.1 Historique | 4 |
| 1.1.2 Domaines d'application des LED | 5 |
| 1.1.3 Evolution et marché des LED | 6 |
| 1.2 Diode électroluminescente blanche..... | 7 |
| 1.2.1 Historique | 7 |
| 1.2.2 Différentes possibilités de fabrication..... | 7 |
| 1.2.2.1 LED bleue + phosphore jaune | 7 |
| 1.2.2.2 LED UV + phosphore rouge, vert, bleu | 9 |
| 1.2.2.3 Combinaison des LED (rouge, bleue, verte) | 11 |
| 1.2.2.4 Diodes électroluminescentes organiques..... | 12 |
| 1.3 Matériaux vitreux et vitrocéramiques pour des applications LED..... | 12 |
| 1.3.1 Verres alumino-silicatés de calcium | 12 |
| 1.3.1.1 Définition des verres..... | 12 |
| 1.3.1.2 Verres alumino silicatés de calcium | 13 |
| 1.3.1.3 Propriétés optiques des verres alumino-silicatés de calcium | 15 |
| 1.3.2 Vitrocéramiques | 16 |
| 1.3.2.1 Historique et définition des vitrocéramiques..... | 16 |
| 1.3.2.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques..... | 17 |
| 1.3.2.3 Domaines d'application et propriétés des vitrocéramiques..... | 18 |
| 1.3.2.4 Vitrocéramiques dopées pour des applications LED..... | 18 |
| Références bibliographiques du chapitre 1..... | 23 |
| Chapitre 2 : Techniques expérimentales..... | 28 |
| 2.1 Techniques d'élaboration | 28 |
| 2.1.1 Elaboration des verres | 28 |
| 2.1.2 Elaboration des vitrocéramiques | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2 Techniques de caractérisation..... | 30 |
| 2.2.1 Analyse thermique..... | 30 |
| 2.2.2 Diffraction des rayons X | 30 |
| 2.2.2.1 Principe..... | 30 |
| 2.2.2.2 Appareillage..... | 31 |
| 2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman..... | 32 |
| 2.2.3.1 Principe..... | 32 |
| 2.2.3.2 Etude des verres et cristaux par spectroscopie de diffusion Raman..... | 34 |
| 2.2.3.3 Dispositif expérimental | 34 |
| 2.2.4 Luminescence des ions de terres rares | 36 |
| 2.2.4.1 Principe..... | 36 |
| 2.2.4.2 Propriétés des ions de terres rares..... | 37 |
| 2.2.4.2.1 <i>Hamiltonien de terres rares</i> | 37 |
| 2.2.4.2.2 <i>Règles de sélection des transitions radiatives</i> | 39 |
| 2.2.4.3 Propriétés des ions Eu^{3+} , Eu^{2+} dans les verres et cristaux | 40 |
| 2.2.4.3.1 <i>Cas de l'ion Eu^{3+}</i> | 40 |
| 2.2.4.3.2 <i>Cas de l'ion Eu^{2+}</i> | 41 |
| 2.2.4.4 Dispositifs expérimentaux | 42 |
| 2.2.4.4.1 <i>Microluminescence</i> | 42 |
| 2.2.4.4.2 <i>Spectroscopie d'affinement de raies de fluorescence</i> | 43 |
| 2.2.4.5 Coordonnées trichromatiques | 43 |
| Références bibliographiques du chapitre 2..... | 46 |

Chapitre 3 : Caractérisation et étude des propriétés de luminescences des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium 48

| | |
|--|-----------|
| 3.1 Positionnement des compositions des verres dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$..... | 49 |
| 3.2 Caractérisation des verres par spectroscopie de diffusion Raman | 51 |
| 3.2.1 Verre CAS34 | 51 |
| 3.2.2 Comparaison des verres | 52 |
| 3.3 Propriétés de luminescence des verres dopés à l'euporium | 54 |
| 3.3.1 Luminescence de l'euporium trivalent (Eu^{3+}) | 55 |
| 3.3.1.1 Emission sous excitation non sélective | 55 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1.2 Emission sous excitation sélective dans le niveau 5D_0 | 57 |
| 3.3.1.3 Déclin de luminescence | 62 |
| 3.3.2 Luminescence de l'euporium divalent (Eu^{2+}) | 65 |
| 3.3.2.1 Emission sous excitation à 473 nm..... | 65 |
| 3.3.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm)..... | 67 |
| 3.3.2.3 Déclin de luminescence | 68 |
| 3.3.3 Coordonnées trichromatiques..... | 72 |
| Références bibliographiques du chapitre 3..... | 75 |

Chapitre 4 : Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de luminescence des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium dopées à l'euporium

| | |
|---|------------|
| 4.1 Elaboration des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium | 79 |
| 4.1.1 Analyse thermique..... | 79 |
| 4.1.2 Traitement thermique des verres | 82 |
| 4.2 Caractérisation des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium..... | 86 |
| 4.2.1 Vitrocéramique GC34 | 86 |
| 4.2.1.1 Diffraction des rayons X..... | 86 |
| 4.2.1.2 Structure des mélilites | 87 |
| 4.2.1.3 Spectroscopie de diffusion Raman | 89 |
| 4.2.2 Vitrocéramique GC50 | 95 |
| 4.2.2.1 Diffraction des rayons X..... | 95 |
| 4.2.2.2 Structure de l'anorthite | 97 |
| 4.2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman | 98 |
| 4.2.3 Vitrocéramique G7 | 108 |
| 4.2.3.1 Diffraction des rayons X..... | 108 |
| 4.2.3.2 Structure de la mayenite | 109 |
| 4.2.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman | 111 |
| 4.3 Propriétés de luminescence des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium dopées à l'euporium | 118 |
| 4.3.1 Vitrocéramique GC34 | 119 |
| 4.3.1.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+} | 119 |
| 4.3.1.1.1 Emission sous excitation non sélective | 119 |

| | |
|---|----------------|
| 4.3.1.1.2 Emission sous excitation sélective dans le niveau 5D_0 | 122 |
| 4.3.1.1.3 Déclin de luminescence | 124 |
| 4.3.1.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+} | 125 |
| 4.3.1.2.1 Emission sous excitation à 473 nm | 125 |
| 4.3.1.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm) | 128 |
| 4.3.1.2.3 Déclin de luminescence | 129 |
| 4.3.2 Vitrocéramique GC50 | 130 |
| 4.3.2.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+} | 130 |
| 4.3.2.1.1 Emission sous excitation non sélective | 130 |
| 4.3.2.1.2 Spectres d'émissions sous excitation sélective dans le niveau 5D_0 | 135 |
| 4.3.2.1.3 Déclin de luminescence | 137 |
| 4.3.2.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+} | 139 |
| 4.3.2.2.1 Emission sous excitation à 473 nm | 139 |
| 4.3.2.2.2 Emission sous excitation LED(405 nm) | 142 |
| 4.3.2.2.3 Déclin de luminescence | 144 |
| 4.3.3 Vitrocéramique GC7 | 145 |
| 4.3.3.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+} | 145 |
| 4.3.3.1.1 Emission sous excitation non sélective | 145 |
| 4.3.3.1.2 Déclin de luminescence | 148 |
| 4.3.3.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+} | 150 |
| 4.3.3.2.1 Emission sous excitation à 473 nm | 150 |
| 4.3.3.2.2 Emission sous excitation LED(405 nm) | 152 |
| 4.3.3.2.3 Déclin de luminescence | 153 |
| 4.3.4 Coordonnées trichromatiques | 154 |
| Références bibliographiques du chapitre 4 | 159 |
| Conclusion générale | 164 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1: Schéma représentant le spectre d'une LED blanche élaboré à partir d'une LED bleue pompant un phosphore émettant dans le jaune [9] | 8 |
| Figure 1.2: LED blanches Nichia [10] | 8 |
| Figure 1.3: Photo d'une Luxeon blanche [11] | 9 |
| Figure 1.4: Schéma représentant le spectre d'une LED blanche élaborée avec une LED UV pompant trois phosphores de couleurs bleu, vert et rouge [9]..... | 10 |
| Figure 1.5: Schéma du faisceau lumineux et spectre d'une lumière blanche créée à partir de trois LED de couleur bleue, vert et rouge [9]..... | 11 |
| Figure 1.6: Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température..... | 13 |
| Figure 1.7: Evolution du nombre de publications sur les vitrocéramiques (titre) par années, d'après Web of Knowledge [36] | 17 |
| Figure 2.1: Photographie des verres élaborés..... | 29 |
| Figure 2.2: Exemple d'un thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage dans le cas de la montée en température d'un échantillon vitreux..... | 30 |
| Figure 2.3: Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg | 31 |
| Figure 2.4: Position du tube des rayons X, du porte d'échantillon et du détecteur (géométrie Bragg-Brentano (θ - θ)) | 32 |
| Figure 2.5: Schéma d'un spectre Raman présentant les positions des raies Raman et Rayleigh | 33 |
| Figure 2.6: représentation schématique du spectromètre Aramis [2]. | 35 |
| Figure 2.7: Spectre de diffusion Raman du verre CAS34 enregistré suite à une excitation à 633 nm..... | 35 |
| Figure 2.8: Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre | 39 |
| Figure 2.9: Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Eu^{2+} | 41 |
| Figure 2.10: Fonction colorimétrique x, y et z [20]..... | 44 |
| Figure 2.11: Représentation des couleurs visibles dans l'espace (X, Y, Z) [20] | 44 |
| Figure 2.12: Position des coordonnées trichromatiques d'une lumière blanche standard dans un diagramme de chromaticité | 45 |
| Figure 3.1 : Position des compositions des verres CAS34, CAS50 et LSCAS dans le système ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ | 50 |

| | |
|--|----|
| Figure 3.2 : Spectre de diffusion Raman du verre CAS34..... | 51 |
| Figure 3.3 : Spectres de diffusion Raman des verres CAS34, CAS50 et LSACS | 53 |
| Figure 3.4 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante..... | 55 |
| Figure 3.5 : Zoom dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 | 57 |
| Figure 3.6 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K..... | 58 |
| Figure 3.7 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K..... | 59 |
| Figure 3.8 : Déconvolution des raies de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 (excitation à 578 nm à 77 K). La courbe expérimentale est représentée en trait noir, le résultat de la déconvolution en trait rouge et les différentes contributions en trait bleu..... | 60 |
| Figure 3.9 : Evolution des sous niveaux Stark de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 en fonction de l'énergie d'excitation à 77 K | 61 |
| Figure 3.10 : Evolution des sous niveaux Stark de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 en fonction de l'énergie d'excitation à 77 K | 61 |
| Figure 3.11 : Profils du déclin de luminescence du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 613$ nm) dans le verre LSCAS à 300 K et à 77 K | 62 |
| Figure 3.12 : Profils du déclin de luminescence du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 613$ nm) dans le verre CAS34 à 300 K et à 77 K | 63 |
| Figure 3.13 : Profils du déclin de luminescence du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 613$ nm) dans le verre CAS50 à 300 K et à 77 K | 63 |
| Figure 3.14 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus suite à une excitation continue à 473 nm.(a) spectres non normalisés,(b) spectres normalisés..... | 65 |
| Figure 3.15 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus suite à une excitation LED (405 nm) | 67 |
| Figure 3.16 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans le verre CAS34 à 300 K..... | 68 |
| Figure 3.17 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 370, 405$ et 425 nm, $\lambda_{\text{obs}} = 525$ nm) dans le verre CAS34 à 300 K..... | 70 |
| Figure 3.18 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans le verre CAS50 à 300 K..... | 71 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.19 : Variation de la durée de vie moyenne de l'ion Eu^{2+} de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525 \text{ et } 575 \text{ nm}$) dans les verres CAS34 et CAS50 à 300 K..... | 71 |
| Figure 3.20 : Positions des coordonnées trichromatiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 dans le digramme de chromaticité obtenues sous excitation à 473 nm..... | 73 |
| Figure 3.21 : Positions des coordonnées trichromatiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 dans le diagramme de chromaticité obtenues sous excitation LED (405 nm) | 73 |
| Figure 4.1 : Thermogrammes DSC des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. | 79 |
| Figure 4.2 : Domaine de la transition vitreuse des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. | 80 |
| Figure 4.3 : Programme du traitement thermique des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. | 83 |
| Figure 4.4 : Verres LSCAS, CAS34 et CAS50 et vitrocéramiques GC7(10), GC34(48) et GC50(8) obtenues après recuit, respectivement pendant 10 h, 48 h et 8 h à 900°C..... | 85 |
| Figure 4.5 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC34 (48) obtenue après traitement thermique du verre CAS34 pendant 48 h à 900°C..... | 86 |
| Figure 4.6 : Représentation dans le plan (x, y) de la structure cristalline de la gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Sphère verte = Ca (site A), Sphère rouge Eu^{3+} (site A= Ca), Sphère bleue Eu^{2+} (site A= Ca), tétraèdre jaune = Al^{3+} (site T1), tétraèdre bleu = Si^{4+} et Al^{3+} (site T2). | 88 |
| Figure 4.7 : Spectres de diffusion Raman du verre CAS34 et des vitrocéramiques GC34 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx/ heure). (a) focalisés en surface ($z=0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z=-80 \mu\text{m}$)..... | 89 |
| Figure 4.8 : Taux de transformation en surface ($z=0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z=-80 \mu\text{m}$) du verre CAS34 après différents temps de recuit à 900°C..... | 91 |
| Figure 4.9 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC34 et des cristaux anorthite (An) et mélilite Me (geh) et Me (ake) (base RRUFF)..... | 92 |
| Figure 4.10 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC50 (8) obtenue après traitement thermique du verre CAS50 pendant 8 h à 900°C..... | 96 |
| Figure 4.11 : Représentation dans le plan (x, y) de la structure cristalline triclinique de l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Sphère verte = Ca^{2+} , tétraèdre jaune = Al^{3+} , tétraèdre bleu = Si^{4+} , sphère rouge = Eu^{3+} (site A= Ca), sphère bleue = Eu^{2+} (site A= Ca). | 98 |
| Figure 4.12 : Spectres de diffusion Raman du verre CAS50 et des vitrocéramiques GC50 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx /heure). (a) focalisés en surface ($z=0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z=-80 \mu\text{m}$)..... | 99 |
| Figure 4.13 : Taux de transformation en surface ($z=0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z=-80 \mu\text{m}$) du verre CAS50 après différents temps de recuit à 900°C..... | 101 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.14 : Profils Raman de la vitrocéramique GC50(8) obtenu en focalisant dans la gamme $z = -80 - 20 \mu\text{m}$. Les spectres Raman ont été acquis par un pas de $2 \mu\text{m}$. Le spectre Raman en rouge correspond à la focalisation en surface ($z= 0 \mu\text{m}$). | 102 |
| Figure 4.15 : Variation de l'intensité du pic Raman à 501 cm^{-1} en fonction de la focalisation ($z= -250-100 \mu\text{m}$) dans les vitrocéramiques GC50 (4) et GC50 (8). | 103 |
| Figure 4.16 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50(8) et des cristaux anorthite (An), mélilites Me (geh) et Me (ake) et diopside (Diop) (RRUFF). | 104 |
| Figure 4.17 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC7 (10) obtenue après traitement thermique du verre LSCAS pendant 10 h à 900°C | 108 |
| Figure 4.18: Représentation dans le plan (a,c) de la stucture cristalline cubique de la mayénite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: Sphère verte = Ca^{2+} , tétraèdre jaune = Al^{3+} (site T1 et T2). Les ions Eu^{3+} et / ou Eu^{2+} peuvent se substituer aux ions Ca^{2+} | 110 |
| Figure 4.19 : Spectres de diffusion Raman du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx / heure). (a) focalisés en surface ($z= 0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$). | 111 |
| Figure 4.20 : Taux de transformation en surface ($z= 0\mu\text{m}$) et en profondeur ($z= -80\mu\text{m}$) du verre LSCAS après différents temps de recuit à 900°C | 113 |
| Figure 4.21 : Profils Raman de la vitrocéramique GC7(10) obtenu en focalisons dans la gamme $z = -250-100 \mu\text{m}$. Les spectres Raman ont été acquis par un pas de $5 \mu\text{m}$. Le spectre Raman en rouge correspond à la focalisation en surface ($z= 0 \mu\text{m}$). | 114 |
| Figure 4.22 : Variation de l'intensité du pic Raman à 520 cm^{-1} en fonction de la focalisation ($z= -250-100 \mu\text{m}$) dans les vitrocéramiques GC7 (7,5) et GC7 (10). | 115 |
| Figure 4.23 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC7(10) et de la mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:\text{Cl}_2$ (RRUFF). | 116 |
| Figure 4.24 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 et dans les vitrocéramiques GC34 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante. | 119 |
| Figure 4.25 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial CAS34 et les vitrocéramiques GC34 pour différents temps de recuit. | 120 |
| Figure 4.26 : Domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre CAS34 et des vitrocéramiques GC34 pour différents temps de recuit à 900°C | 121 |
| Figure 4.27 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans la vitrocéramique GC34 (48) à 77 K sous différentes excitations entre 573 et 580 nm | 123 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.28 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) à 300 K (a) et à 77K (b)..... | 124 |
| Figure 4.29 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre CAS34 et les vitrocéramiques GC34 obtenus suite à une excitation continue à 473 nm. (a) spectres non normalisés. (b) spectres normalisés aux maximum d'intensité d'émission. | 126 |
| Figure 4.30 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) obtenus suite à une excitation continue LED (405 nm). | 128 |
| Figure 4.31 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{ex} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 525$ nm) dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) à température ambiante. | 129 |
| Figure 4.32 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et dans les vitrocéramiques GC50 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante | 131 |
| Figure 4.33 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon verre initial CAS50 et les vitrocéramiques GC50 pour différents temps de recuit..... | 132 |
| Figure 4.34 : Domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre CAS50 et des vitrocéramiques GC50 pour différents temps de recuit à 900°C. | 133 |
| Figure 4.35 : Domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission des verres CAS34 et CAS50 et des vitrocéramiques GC34(48) et GC50(8). | 134 |
| Figure 4.36 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans la vitrocéramique GC50(8) obtenus sous différentes excitation entre 573 et 580 nm à 77 K. | 136 |
| Figure 4.37 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50 (8) obtenus sous excitation à 575, 576 et 578 nm à 77 K..... | 137 |
| Figure 4.38 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) à 300 K (a) et à 77 K (b)..... | 138 |
| Figure 4.39 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre CAS50 et les vitrocéramiques GC50 en fonction de la durée thermique à 900°C obtenus suite à une excitation continue à 473 nm. (a) Spectres non normalisés. (b) Spectres normalisés..... | 140 |
| Figure 4.40 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{ex} = 473$ nm) dans les vitrocéramiques GC34(48) et GC50(8)..... | 141 |
| Figure 4.41 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) obtenus suite à une excitation continue LED (405 nm). | 143 |
| Figure 4.42 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{ex} = 405$ nm, $\lambda_{obs} = 525$ nm) dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) à température ambiante. | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4.43 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et dans les vitrocéramiques GC7 obtenus sous excitation continue à 532 nm à température ambiante... | 146 |
| Figure 4.44 : Rapport d'asymétrie R de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et les vitrocéramiques GC7 pour les différents temps de recuit. | 147 |
| Figure 4.45 : Domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7..... | 148 |
| Figure 4.46: Profils du déclin de luminescence du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) à 300 K (a) et à 77 K (b). | 149 |
| Figure 4.47: Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre LSCAS et les vitrocéramiques GC7 en fonction de la durée thermique à 900°C obtenus sous excitation continue à 473 nm. | 150 |
| Figure 4.48 : Domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7. | 151 |
| Figure 4.49: Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) obtenus sous excitation continue LED (405 nm). | 152 |
| Figure 4.50 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$) dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) à température ambiante. | 154 |
| Figure 4.51: Positions des coordonnées trichromatiques du verre CAS34 et de la vitrocéramique GC34 (48) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm). | 155 |
| Figure 4.52: Positions des coordonnées trichromatiques du verre CAS50 et de la vitrocéramique GC50 (8) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm). | 156 |
| Figure 4.53: Positions des coordonnées trichromatiques du verre LSCAS et de la vitrocéramique GC7 (10) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm). | 156 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 2.1 : Compositions massiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 | 29 |
| Tableau 3.1 : Attribution des bandes observées dans les spectres de diffusion Raman des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 | 54 |
| Tableau 3.2 : Durées de vie τ du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 ($\lambda_{ex} = 532$ nm, $\lambda_{obs} = 613$)..... | 64 |
| Tableau 3.3 : Durées de vie τ de l'ion Eu^{2+} dans les verres CAS34 et CAS50 ($\lambda_{ex} = 405$ nm, $\lambda_{obs} = 425, 475, 525$ et 575 nm)..... | 72 |
| Tableau 3.4 : Coordonnées trichromatiques (x , y) des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.... | 74 |
| Tableau 4.1 : Valeurs des températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_x et ΔT des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. L'incertitude sur la mesure des températures est estimée à $\pm 5^\circ C$ | 81 |
| Tableau 4.2: Nomenclature des échantillons vitrocéramiques et leurs durées du recuit obtenues après des traitements thermiques à $900^\circ C$ des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. .. | 84 |
| Tableau 4.3 : Attribution des bandes observés dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC34 (48) | 94 |
| Tableau 4.4 : Attribution des bandes observées dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50(10). | 107 |
| Tableau 4.5 : Attribution des bandes observées dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC7 (10). | 117 |
| Tableau 4.6: Coordonnées trichromatiques (x ; y) des verres CAS34, CAS50 et LSCAS et des vitrocéramiques GC34(48), GC50 (8) et GC7 (10). | 157 |

Introduction générale

Les technologies de l'éclairage sont nées du besoin de suppléer à la lumière solaire. De la préhistoire à nos jours, trois types de technologie ont été successivement développés : lampes à combustion, les lampes à incandescence et les lampes à décharge. Parmi les critères permettant de classer ces différentes sources de lumière, est le rendement énergétique de conversion lumière/électricité qui reste faible. Un effort mondial considérable est consacré à ce domaine de recherche avec pour but la réduction de la consommation électrique.

La dernière avancée est découverte des diodes électroluminescentes (DEL en français, LED en anglais) blanches en vue de remplacer l'éclairage traditionnel (lampes à incandescence et tubes fluorescents) grâce à leur meilleur rendement et leur grande durée de vie. Parmi les méthodes permettant de générer de la lumière blanche, est la combinaison d'une lumière transmise d'une LED avec la lumière émise par un matériau luminescent (phosphore) après excitation.

Le travail de recherche, objet de cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux phosphores pour application LED à émission blanche. Notre choix s'est porté sur les verres et les vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium.

L'intérêt de choisir les matériaux verres alumino-silicatés de calcium comme matériaux précurseurs pour l'élaboration de vitrocéramiques est que ces systèmes sont relativement bien étudiés, faciles à mettre en œuvre et permettant d'incorporer des ions luminescents de rayons ioniques et de valence variés. Le choix s'est porté sur l'ion euporium qui présente deux états de valence possibles, l'ion divalent Eu^{2+} , dont l'émission correspond à la transition $4f5d \rightarrow 4f$, caractérisé par une large bande d'émission dans la région bleu-vert et l'ion trivalent Eu^{3+} , dont l'émission correspond à la transition $4f \rightarrow 4f$ caractérisée par une forte émission fine dans le rouge. La possibilité de combiner dans un même système l'émission fine rouge de l'ion Eu^{3+} et l'émission large vert-jaune de l'ion Eu^{2+} s'avère utile pour la génération de la lumière blanche.

De nombreuses études ont été réalisées sur ces verres dopés à l'euporium montrant des résultats prometteurs pour des applications dans le domaine des diodes électroluminescentes, en particulier les diodes blanches. Par ailleurs, peu d'études existent traitent des propriétés de luminescence des vitrocéramiques du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ dans le but d'obtenir des

matériaux pour application LED. Les travaux antérieurs ont porté sur des vitrocéramiques des systèmes silicatés et oxyfluorés.

Le développement de vitrocéramiques constituées à la fois d'une phase cristalline dispersée au sein d'une phase vitreuse est particulièrement intéressant dans le cas où ces deux phases présentent des bonnes propriétés luminescentes. Les vitrocéramiques ont montré des propriétés de luminescence intéressantes. En effet, ces dernières dopées par des ions de terres rares peuvent grandement améliorer l'intensité de luminescence et être ainsi de bons candidats pour des applications LED de lumière blanche.

L'intérêt des vitrocéramiques réside dans la facilité de leur élaboration ce qui leur permettra d'être de bons candidat pour remplacer dans certaines application les matériaux de type nano-céramiques et les monocristaux qui restent encore très coûteux à synthétiser.

Il est bien connu que les propriétés optiques des ions de terres rares dans les matériaux dopés sont liées aux liaisons chimiques, à la symétrie et à la coordination. Plusieurs techniques telle que la photoluminescence résolue en temps et la technique d'affinement de raies (FLN) ont été largement appliquées et, ceci a aidé à mieux élucider l'environnement local de ces ions. Le dopage à l'ion Eu^{3+} dans les verres de départ permet de l'utiliser comme sonde structurale pour le dénombrement des sites occupés. Grâce à sa large bande dans le domaine de visible, la luminescence de l'ion Eu^{2+} combinée avec celle de l'ion Eu^{3+} et la diode de pompage sera une bonne application à la diode LED de lumière blanche.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à trois échantillons vitreux aluminosilicatés de calcium avec différentes concentrations en silice (50, 34 et 7% en masse) nommés, respectivement, CAS50, CAS34 et LSCAS dopés à l'euporium (1% Eu_2O_3). Ces verres ont été préparés au laboratoire du groupe du Professeur M.L. BAESSO à l'Université de Maringa au Brésil.

Dans une seconde étape, nous avons élaboré des vitrocéramiques après dévitrification de ces verres. Ces derniers ont été obtenus via un contrôle de la cristallisation pendant un traitement thermique des verres. La température du traitement thermique a été déterminée en se référant aux propriétés thermiques des verres. Ces vitrocéramiques avec différentes concentrations en silice (50, 34 et 7% en masse) sont nommées, respectivement, GC50, GC34 et GC7.

La caractérisation des verres et des vitrocéramiques a été réalisée par différentes techniques expérimentales: l'analyse thermique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie de diffusion Raman. Afin d'appréhender les champs d'application de ces

matériaux (verres et vitrocéramiques) dans le domaine LED, les propriétés d'émission de l'ion europium ont été étudiées par la technique de la photoluminescence résolue en temps.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une mise au point bibliographique concernant les diodes LED, les verres et les vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium ainsi leurs propriétés de luminescence dans le domaine des applications des LED, en particulier, des LED blanches.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation structurale des matériaux étudiés.

Le troisième chapitre s'intéresse aux résultats relatifs à la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux résultats relatifs à l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium dopés à l'euporium.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans une conclusion générale.

Chapitre 1 : Verres et vitrocéramiques pour application LED

1.1 LED : Historique et évolution

Dans cette partie, nous allons aborder, l'aspect historique et l'évolution des diodes électroluminescentes (LED) et en particulier les LED blanches. A l'heure du développement durable et des économies d'énergie, les LED profitent d'un engouement qui est à la hauteur de leurs capacités actuelles et de leurs promesses pour le futur.

1.1.1 Historique

La première émission de lumière a été découverte en 1907 par Round [1] avec un semi-conducteur. Quelques années après, Losev [2] dépose le premier brevet en 1927 de ce qui sera appelé, bien plus tard, une diode électroluminescente. Ce n'est qu'en 1962 que la première LED rouge a été créée par Holonyak et Bevacqua [3].

Les premières LED émettant dans le rouge furent commercialisées par General Electric. Les LED n'étaient, à cette époque, vendues qu'en très petites quantités du fait de leur prix très élevé. Durant les années 70, les sociétés Monsanto et Hewlett-Packard développèrent des chaînes de fabrication pour augmenter les volumes de production entraînant une diminution des coûts, ce qui a permis l'expansion du marché des LED.

A cette époque, les LED utilisées dans les afficheurs d'instruments autonomes consommaient beaucoup d'énergie et il fallait recharger les batteries régulièrement. De part ces problèmes, la technologie LCD introduite à la fin des années 70, beaucoup moins consommatrice d'énergies, a totalement remplacé l'affichage à LED dans les montres et les calculatrices au début des années 80.

La première démonstration d'émission par LED de lumière jaune a été effectuée en 1972 par Craford [4] qui fut d'abord employé de Monsanto, puis de Hewlett-Packard, et aujourd'hui de Philips Lumileds Lighting. Dans le même temps, les progrès réalisés dans la technologie des semi-conducteurs GaP permirent de mettre sur le marché des LED vertes.

Les diodes bleues étaient un défi depuis trente ans. Les diodes rouges et vertes existent depuis un certain temps déjà mais sans la lumière bleue, les lampes blanches ne pouvaient pas être développées.

A la fin des années 80 et au début des années 90 la recherche de Amano et Nakamura [5-7] a bouleversé le monde des semi-conducteurs après la découverte de la lumière bleue. Pour une petite histoire, en 1989, Amano et al. [5] se rendent compte que l'irradiation de couches dopées Mg par un faisceau d'électrons les rend conductrices de type p (dissociation de couches dopées Mg-H). Ils réalisent alors la première jonction p-n. Ils sont aussi suivis par Nakamura de l'entreprise de Nichia qui met au point la première LED bleue en insérant des puits quantiques (Ga,In)N/GaN dans la zone active en 1993 [6]. Peu de temps après, en 1997, la première LED est élaborée. Elle émet à 400 nm et a une durée de vie de 10000 heures en fonctionnement continu et à température ambiante [7].

L'académie royale suédoise des sciences annonçait que, lorsque l'équipe de Amano et Nakamura a réussi à produire des faisceaux de lumière bleue à partir de semi-conducteurs au début des années 1990, elle a déclenché une transformation fondamentale dans le domaine de la technologie d'éclairage. Selon l'Académie: «Leurs inventions ont été révolutionnaires. Les ampoules à incandescence étaient prédominantes au XXe siècle, le XXIe siècle sera le siècle des lampes LED».

La découverte des nouvelles LED bleues a permis la création des LED blanches par l'utilisation couplée de LED bleue et de luminophore jaune.

Du fait de la disponibilité d'une palette quasi complète de couleurs, les LED devinrent rapidement des éléments incontournables des applications en éclairage. Les LED trouvent aujourd'hui des applications dans de multiples domaines.

1.1.2 Domaines d'application des LED

Les LED sont de plus en plus présentes dans notre quotidien, pour la visualisation et la transmission d'informations, l'éclairage dans les téléviseurs et téléphones mobiles, ... Comme nous allons le voir, pour chacune de ces applications, l'utilisation des LED repose sur des choix réfléchis (économique, esthétique,...).

❖ Visualisation d'informations

L'utilisation des LED dans les feux de signalisation tricolores permet, pour les communes, de réduire les coûts de maintenance et la consommation d'énergie par rapport aux lampes à incandescence précédemment utilisées.

Les LED offrent la possibilité de créer des écrans de communications de grandes dimensions et cela permet d'afficher de manière dynamique, lumineuse et avec un très grand panel de

couleurs, des informations à moindre coût en ce qui concerne l'énergie consommée et la maintenance.

❖ Transmission d'informations

Grâce à leur taille réduite, leur faible consommation et leur robustesse à l'épreuve des chutes de télécommandes, les LED ont été bien intégrées dans les télécommandes de divers appareils ménagers (téléviseurs, lecteurs DVD,...). Grâce, essentiellement, à leur gamme d'émission dans le spectre électromagnétique, à leur temps de commutation très rapide, et à leur durée de vie, les LED sont utilisées avec les fibres optiques pour le développement des réseaux internet haut débit.

❖ Eclairage : Téléviseurs et téléphones mobiles

L'intégration des LED dans les écrans de téléviseurs permet d'obtenir un meilleur rendu des mouvements par l'intermédiaire de temps de réponse très courts. Par l'intermédiaire de leur faible consommation et de leur faible coût, les LED de puissance ont été intégrées depuis 2005 environ, sur beaucoup de modèles de téléphones portables pour le rétro-éclairage des claviers, et en tant que flash pour compléter l'intégration des cellules CCD qui permettent d'effectuer des photographies.

1.1.3 Evolution et marché des LED

La croissance très rapide qu'a connue le marché des LED de puissance ces dernières années, est désormais en train de se ralentir, du fait des fortes capacités de production (augmentation de 30% en 2006) des pays d'Asie tels que le Japon, la Chine, ou la Corée qui engendrent une baisse des prix. Le prix moyen de vente a diminué, en 2006, de 18%. Cependant, les recettes en 2006 des LED de puissance ont augmenté de 52%, alors que celles des LED de faible puissance (type 5 mm) ont seulement augmenté de 4%. Des entreprises ont également fait leur apparition aux Etats-Unis sur le marché des LED à très fortes puissances comme Lamina et LED Engin. Ces deux entreprises ont un très fort potentiel de croissance dans les années futures avec le développement des LED dans les applications d'éclairage général.

1.2 Diode électroluminescente blanche

1.2.1 Historique

Au début des années 90 et bien, après la découverte des LED bleues, un autre intérêt est porté à la réalisation des LED blanches. La première a été élaborée par l'entreprise Nichia en 1995 [8], simplement en déposant un matériau phosphorescent (YAG : yttrium aluminium garnet) émettant dans le jaune sur une LED bleue. La combinaison des deux émissions est perçue comme une lumière blanche par l'œil. Un grand effort a été fait au niveau des LED blanches en vue de remplacer l'éclairage traditionnel par ces dernières. Les avantages étant la réduction de la consommation électrique grâce à un meilleur rendement, la réduction de la maintenance grâce à une plus grande durée de vie, et la compacité.

C'est en 2014 que le prix Nobel de physique a été décerné aux Japonais Akasaki et Amano ainsi qu'à l'américain Nakamura. Ces chercheurs ont été récompensés pour l'invention des LED bleues permettant le développement de sources de lumière blanche.

1.2.2 Différentes possibilités de fabrication

1.2.2.1 LED bleue + phosphore jaune

Plusieurs possibilités pour élaborer des LED blanches. La plus répandue consiste à combiner une LED émettant dans le bleu (à base de puits quantiques de (Ga, In) N/GaN) avec un phosphore émettant dans le jaune. Le phosphore utilisé est souvent un phosphore YAG (yttrium aluminium garnet) de formule $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12} : Ce$. L'émission peut varier de 510 à 570 nm simplement en changeant la composition du YAG [8]. La LED bleue pompe partiellement le phosphore qui à son tour émet dans le jaune.

La **figure 1.1** montre la combinaison des deux spectres qui produit de la lumière blanche. C'est cette solution technique qu'utilisent le plus souvent les entreprises (comme Nichia ou Lumileds) pour fabriquer leur LED blanches. L'émission du phosphore utilisé a une bonne stabilité en température, mais la variation de la longueur d'onde d'émission de la LED bleue avec la température rend difficile le maintien constant des coordonnées chromatiques de l'émission.

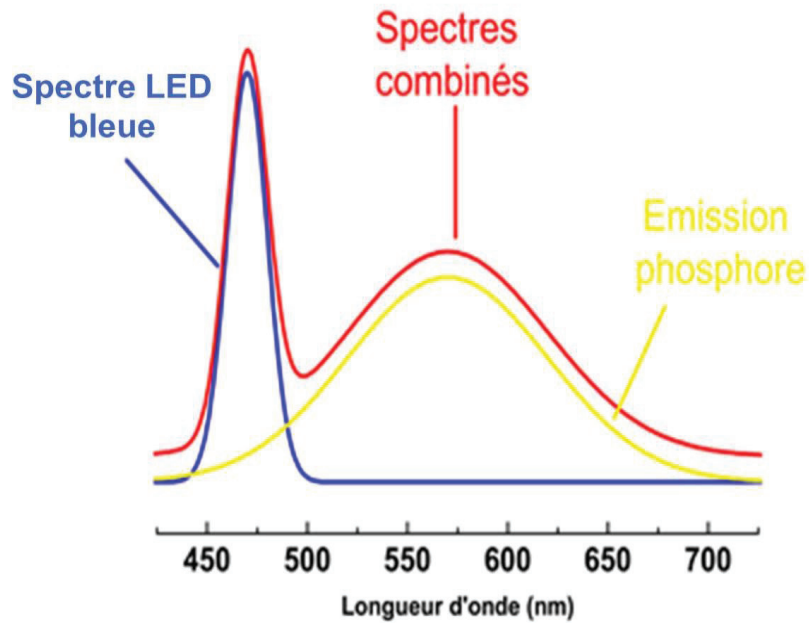


Figure 1.1 : Schéma représentant le spectre d'une LED blanche élaboré à partir d'une LED bleue pompant un phosphore émettant dans le jaune [9].

Les fabricants des LED sont à la recherche de nouveaux phosphores, ils travaillent sur la qualité du matériau pour LED bleue à forte courant afin d'obtenir un maximum de lumens pour un seul dispositif. En 1993 et 1994, les ingénieurs de Nichia (principalement Nakamura) ont développé les premières diodes électroluminescentes émettant dans le bleu et le vert avec de bons rendements lumineux. En 1995, une LED blanche a été créée en couplant une LED bleue avec un phosphore émettant dans le jaune [8]. La **figure 1.2** montre ces LED blanches en configuration standard.

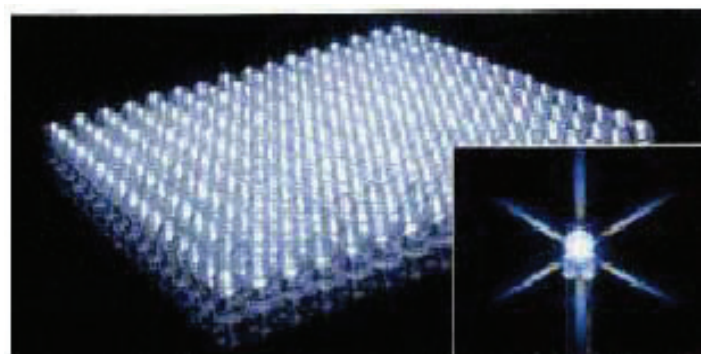


Figure 1.2 : LED blanches Nichia [10].

Autre que les LED blanches de Nichia, il existe celles de l'entreprise de Lumileds (Etats-Unis). La différence par rapport aux LED Nichia est, la configuration de leurs LED qui permettent d'extraire plus de photons qu'avec une configuration conventionnelle. Cette LED, la Luxeon, est montrée dans la **figure 1.3**. L'efficacité de ce type de LED est supérieure à celle d'une LED en configuration standard. Par exemple, l'efficacité d'une Luxeon à 50 mA, émettant dans le vert par exemple, est de 10% supérieure à celle d'une LED standard.



Figure 1.3 : Photo d'une Luxeon blanche [11].

Des efforts sont également portés sur la réalisation de nouveaux phosphores jaunes plus efficaces. Par exemple, Park et al. [12] utilisent un phosphore Sr_3SiO_5 : Eu au lieu du phosphore YAG. Ces derniers présentent un meilleur indice de rendu des couleurs (85 au lieu de 80) et une meilleure intensité d'électroluminescence. De plus leur LED blanche a une meilleure stabilité thermique qu'une LED blanche conventionnelle.

1.2.2.2 LED UV + phosphore rouge, vert, bleu

Il est aussi possible de combiner une LED émettant dans l'UV avec trois phosphores émettant dans le rouge, le bleu et le vert. La **figure 1.4** montre la combinaison des spectres obtenus. Ces LED émettant dans l'UV sont souvent élaborées à base de puits quantiques de $(\text{Al,Ga,In})\text{N}/\text{GaN}$. Un point positif de cette technique est, qu'il est alors plus facile d'obtenir le blanc le plus pur puisqu'il ne va être déterminé que par les phosphores, ceux-ci étant tolérants aux variations de la longueur d'onde de la LED UV. Cette technique d'élaboration de LED blanches est encore peu utilisée en raison de la faible puissance des LED UV.

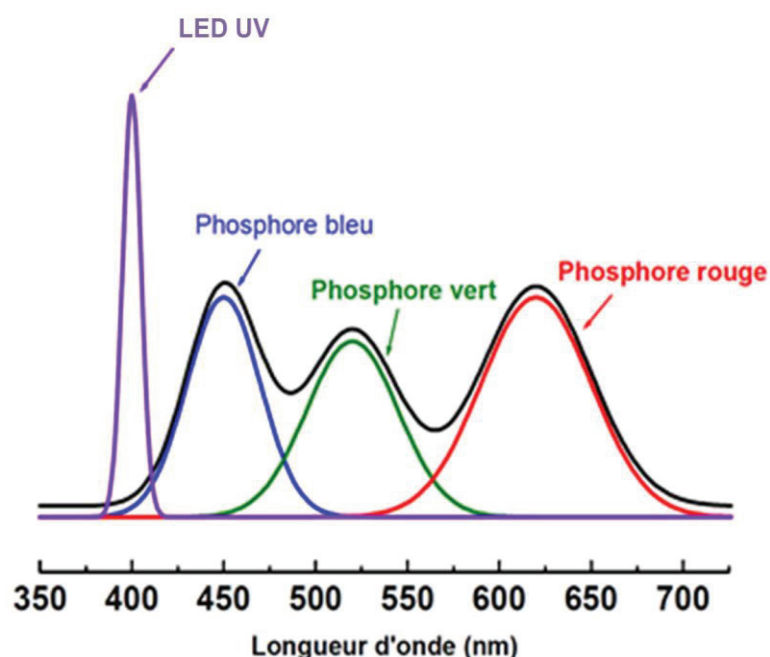


Figure 1.4 : Schéma représentant le spectre d'une LED blanche élaborée avec une LED UV pompant trois phosphores de couleurs bleu, vert et rouge [9].

La meilleure performance pour ce type de LED est obtenue par l'entreprise GELcore (Etats-Unis). Quatre nouveaux phosphores sont utilisés: le premier émettant vers 460 nm, le deuxième vers 580 nm, le troisième vers 630 nm et le quatrième vers 660 nm. La LED UV émet à 410 nm. Cette LED blanche a une puissance lumineuse de 25 lm pour un rendement de 23 lm/W, un indice de rendu des couleurs de 97, sans doute le meilleur jamais rapporté pour des LED blanches, et une température de couleur de 3000 K, mais ses coordonnées de chromaticité sont $x = 0,441$ et $y = 0,410$ assez éloignées du blanc pur (0,33 ; 0,33) [13].

Kim et al. [14] ont proposé une LED blanche comprenant une LED UV émettant à 400 nm pompant un phosphore $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ donnant trois émissions, une à 442 nm, une autre à 505 nm et une dernière à 620 nm. Kuo et al. [15] ont pu faire mieux au niveau de la stabilité. Ils ont utilisé aussi une LED UV émettant à 400 nm, un phosphore $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$ dopé Ru émettant dans le bleu, un phosphore SrGa_2S_4 dopé Ru émettant dans le vert et un phosphore Y_2O_3 dopé Ru émettant dans le rouge. Les coordonnées de chromaticité de cette LED blanche sont (0,33 ; 0,35). Cette technique est encore loin d'approcher les puissances lumineuses des LED blanches conventionnelles.

1.2.2.3 Combinaison des LED (rouge, bleue, verte)

Une troisième technique consiste à combiner les faisceaux de trois LED émettant dans le rouge, le bleu et le vert. La **figure 1.5** montre la combinaison de ces trois faisceaux.

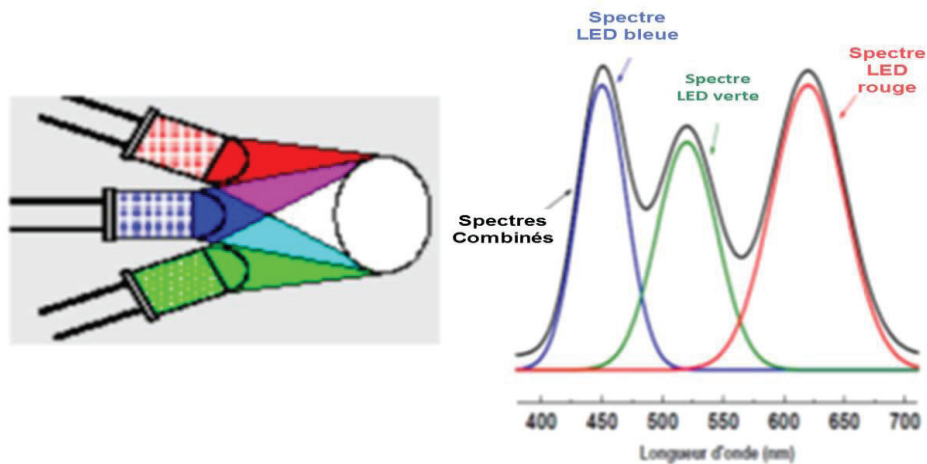


Figure 1.5 : Schéma du faisceau lumineux et spectre d'une lumière blanche créée à partir de trois LED de couleur bleue, vert et rouge [9].

La qualité du blanc obtenu va dépendre du choix des longueurs d'onde, de l'intensité relative des différentes LED, mais aussi des matériaux utilisés. En effet, les pics d'électroluminescence de chacune des LED vont se décaler différemment en fonction de la température, leurs matériaux constituant étant différents, le « blanc » va lui aussi se décaler. Ces LED ont malgré tout une plus grande durée de vie que les LED à phosphore. L'avantage de cette technique est la minimisation des pertes électriques. En effet, dans le cas des LED blanches à phosphore, une tension d'à peu près 3,5 V est convertie en un photon d'énergie de 2,8-2,7 eV qui est ensuite à nouveau converti par le phosphore en un photon d'énergie de 2,2eV, soit 30% de perte. Dans le cas des trois LED de différentes longueurs d'onde, la LED émettant dans le rouge fonctionne à une tension de 2 V pour un photon émettant à 1,9 eV, soit très peu de perte. Pour la LED bleue et la LED verte, on passe de 3,5 V à un photon d'énergie, respectivement, 2,8 eV et 2,5 eV. Les pertes sont ramenées à 20%.

Cette méthode a pour l'instant surtout été utilisée pour les écrans à base de LED. La société Lumileds, par exemple, utilisent 24 LED vertes, 8 LED bleues et 32 LED rouges pour ses écrans LCD [10].

1.2.2.4 Diodes électroluminescentes organiques

Des LED blanches peuvent aussi être obtenues à partir de composants organiques, tels que des polymères. Bai et al. [16] ont obtenu une lumière blanche en utilisant un polymère dopé. La luminescence passe du vert au blanc quand la quantité de dopant diminue. En ajustant le dopage, le spectre d'émission de la LED s'étale de 300 à 880 nm et est centré à 540 nm. Les coordonnées de chromaticité sont (0,24 ; 0,31) pour le dopage donnant une luminescence la plus proche du blanc pur (0,33 ; 0,33). Un groupe de chercheurs de l'université de Tokyo [17] a récemment réussi à créer des LED blanches à partir de composés organiques émettant dans le bleu, le vert et le rouge. La combinaison de ces trois composés donne une lumière blanche qui peut être ajustée suivant le diagramme de chromaticité pour obtenir le meilleur blanc possible. List et al. [18] rapportent un rendement quantique externe de 1,8%. Ils obtiennent du blanc en incorporant une macro-molécule émettant dans l'orange à un polymère émettant dans le bleu.

1.3 Matériaux vitreux et vitrocéramiques pour des applications LED

1.3.1 Verres alumino-silicatés de calcium

1.3.1.1 Définition des verres

Un verre est un solide non cristallin, encore appelé solide amorphe, présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux [19]. Le verre peut être décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel. Un verre est un matériau isotrope puisque aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire. C'est un matériau macroscopiquement homogène. Selon un aspect opérationnel, le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu. En fait, cela consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage du liquide de façon permanente (**Figure 1.6**).

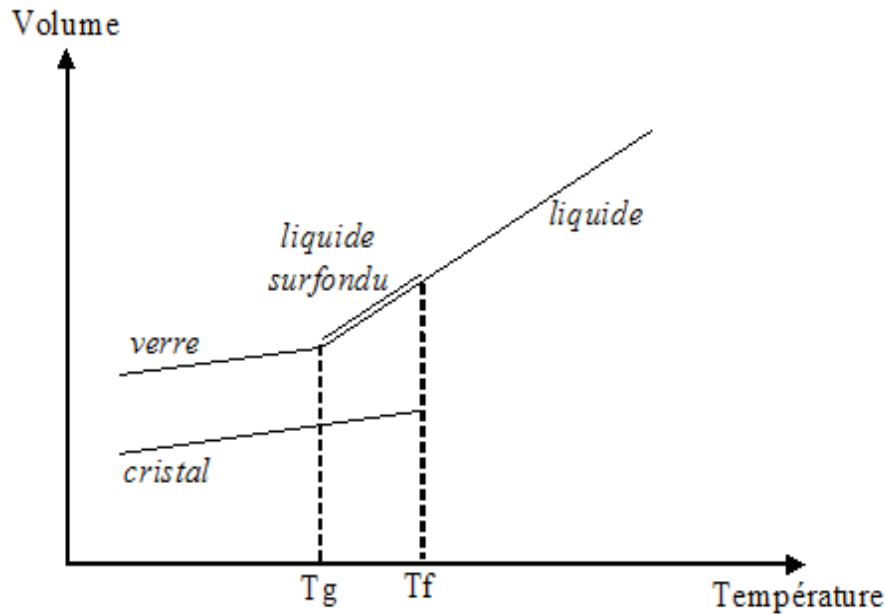


Figure 1.6 : Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.

Lorsque le point de fusion T_f (ou de solidification) est atteint, deux phénomènes peuvent avoir lieu

- ✓ Le liquide cristallise : il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation.
- ✓ Le liquide passe à l'état surfondu : l'abaissement de la température provoque une contraction du liquide surfondu. Puis, à partir d'une certaine température T_g , appelée température de transition vitreuse, la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Cet épaulement dans la courbe marque le passage du liquide surfondu au verre. En fait, le phénomène de transition vitreuse correspond à une brusque variation de la viscosité du matériau.

1.3.1.2 Verres alumino-silicatés de calcium

En 1909, Shepherd et al. [20], ont mentionné la formation d'une petite quantité de verre lors de l'étude du diagramme de phases binaire de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Environ 40 ans plus tard, Stanworth [21] a ajouté une petite quantité de la silice SiO_2 (moins de 10%) dans la composition d'aluminate de calcium et par la suite il a obtenu un système stable qui lui a permis la production de verre sur une grande échelle.

Rawson [22], a montré la formation du verre dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ pour des pourcentages de masse entre 38 à 65% en Al_2O_3 , coïncidant avec la zone de mesure dans laquelle le point de fusion est le plus bas possible ($\sim 1380^\circ\text{C}$).

Onoda et al. [23] ont étudié la formation de verre dans le système alumino-silicaté de calcium avec une faible concentration de silice et ont conclu que la présence d'oxyde de calcium est indispensable pour obtenir des verres, ainsi que la proportion d'atomes d'oxygène par rapport aux formateurs de réseau (Al^{3+} et Si^{4+}) doit être comprise entre 2,3 et 2,6.

Davy [24] a publié un ouvrage sur les verres aluminate de calcium dans lequel la préparation était réalisée sous vide éliminant ainsi les ions hydroxyle (OH^-).

D'autres études ont été réalisées sur le diagramme de phase du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Shelby [25] a étudié une série du système alumino-silicaté de calcium dans laquelle il a modifié les teneurs en silice (entre zéro et 70% en masse) préparée à l'air. Shelby a effectué des mesures de coefficient d'expansion thermique, de l'indice de réfraction et des températures de transition vitreuse. La discussion de ces résultats en fonction de la teneur en SiO_2 et du rapport $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ a permis d'inclure la possibilité d'une séparation de phases dans certaines régions du diagramme ternaire.

La formation et les propriétés thermiques des verres alumino-silicatés de calcium avec une faible concentration de silice inférieure à 25% en mole, ont été étudiées par Higby [26]. Il a étudié l'effet du rapport $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ sur la température de la transition vitreuse T_g pour diverses concentrations de SiO_2 , et vérifie que pour une concentration donnée de silice, l'augmentation du rapport $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ conduit à une diminution de la T_g . Higby [26] a analysé les résultats en termes de nombre d'atomes d'oxygène non-pontant (NBO), qui augmente avec l'augmentation de rapport $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$, ce qui provoque une diminution de la T_g et une augmentation de l'indice de réfraction.

En 2006, Neuville et al. [27] ont décrit l'effet de la composition sur la coordination des ions Al^{3+} dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, qui a été étudié par différentes techniques telles que la spectroscopie Raman et résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al . Les résultats présentés dans cette étude ont permis la distinction de différents domaines de Al et de Si en fonction de la concentration de silice mais, il n'était pas possible d'identifier le rôle de Al en termes de formateurs ou modificateurs de réseau.

Steimacher [28] a étudié de nouvelles compositions des verres alumino-silicatés de calcium afin d'essayer de rassembler les bonnes qualités du verre LSCAS (verre alumino-silicaté de calcium à faible teneur en SiO_2) comme la transmission optique de l'ultraviolet à l'infrarouge, haute conductivité thermique et la température de transition vitreuse avec la silice vitreuse, et

essayer d'améliorer certaines propriétés telles que les valeurs élevées du coefficient thermique du chemin optique (dS / dt) et la diffusion optique observées dans les verres LSCAS. Des verres CAS avec différentes concentrations des composants ont été étudiés aussi, il a été montré que la composition ayant 34% en masse de silice avait la meilleure combinaison de propriétés mécaniques, thermiques, optiques et thermo-optique.

1.3.1.3 Propriétés optiques des verres alumino-silicatés de calcium

Les propriétés des verres alumino-silicatés dopés par des ions de terres rares ont été largement étudiées.

Viana [29] a étudié l'influence de la composition des verres préparés à différentes teneurs en silice dopés 2,5% europium sur l'état d'oxydation de l'ion dopant. L'observation a montré une réduction de l'euporium trivalent à l'euporium divalent et une coexistence des deux états de valences avec l'augmentation de la teneur en silice qui est en corrélation avec la basicité optique de ces matrices vitreuses. Ces résultats ont été confirmés par les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES).

Des études ont été réalisées sur des verres alumino-silicatés de calcium avec différents dopants afin de générer une lumière blanche [30-35].

Navatski [30] a étudié les propriétés luminescentes des verres LSCAS dopés CeO_2 à différentes concentrations. La combinaison des spectres d'émission obtenus avec des LED à 365 et 410 nm a été étudiée et les résultats ont montré que le verre LSCAS a un grand potentiel pour être utilisé dans la production de la lumière blanche. Les études sur les verres LSCAS dopés Ce^{3+} ont été aussi poursuivies par Andrade et al. [31]. Ils ont montré que ce matériau est un bon candidat pour les sources lumineuses accordables du bleu à la région jaune et qui lui permet aussi d'être utilisé dans la production de la lumière blanche étant excité par des LED commerciales.

Rocha et al. [32] ont poursuivi les études sur des verres LSCAS co-dopés $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, Eu^{2+} et les résultats ont montré que le co-dopage déplace le spectre d'émission pour une position très proche de l'idéale pour la production d'une LED blanche suite à une excitation à 415 nm.

D'autres travaux ont été réalisés sur des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium [33] et ont montré l'existence de l'euporium en deux états de valence Eu^{3+} et Eu^{2+} avec des teneurs différentes en silice.

Lima [33] a étudié les propriétés de luminescence sur des échantillons LSCAS dopés à l'euporium à différentes concentrations. Ces observations ont montré la coexistence de l'euporium Eu^{2+} et Eu^{3+} qui est induit par la préparation de l'échantillon sous vide, fournit une large émission rouge-orange lorsqu'il est excité dans la région UV-bleu lui permettant à être utilisé comme un bon matériau pour la production de la lumière blanche si il est combiné avec un autre luminophore émettant dans la région vert-jaune.

Sur des verres CAS dopés à l'euporium avec différentes concentration (entre 0,025 et 6% en Eu_2O_3), les propriétés de luminescence de l'ion Eu^{2+} ont été étudiées [34]. Les résultats ont montré l'apparition d'une large bande d'émission de l'ion Eu^{2+} fortement dépendante de la concentration de l'ion dopant. Les résultats des points couleurs suite à une excitation avec une LED bleue ont montré que ce matériau possède des valeurs comparables avec celles des LED blanches commerciales ce qui permet d'être un bon candidat pour le développement de l'éclairage.

1.3.2 Vitrocéramiques

1.3.2.1 Historique et définition des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement modernes en comparaison aux verres et aux monocristaux. La première vitrocéramique a été élaborée accidentellement, en 1954, par Stanley Donald Stookey, chercheur américain de Corning Glass Works. Lors d'un traitement thermique d'une plaque de verre de disilicate de lithium contenant des particules d'argent, le régulateur du four est tombé en panne et l'échantillon est chauffé à une température de 900°C au lieu de 700°C . A sa grande surprise, ce chercheur découvre que le verre est devenu complètement opaque sans montrer de signe de ramollissement [35]. Depuis, de nombreuses études ont été effectuées mettant en évidence les propriétés exceptionnelles de cette nouvelle famille de matériaux. L'évolution du nombre de publications sur ce sujet ces dernières années montre qu'il s'agit bien d'un sujet en plein développement (**Figure 1.7**). Ces matériaux sont poly-cristallins biphasiques, constitués d'une phase amorphe dans laquelle sont réparties des particules cristallisées appelées cristallites.

Contrairement aux céramiques, ces matériaux ne possèdent pas de porosité et la taille des cristallites réparties au sein de la phase vitreuse varient selon la composition de système et elle est en générale de l'ordre de micron.

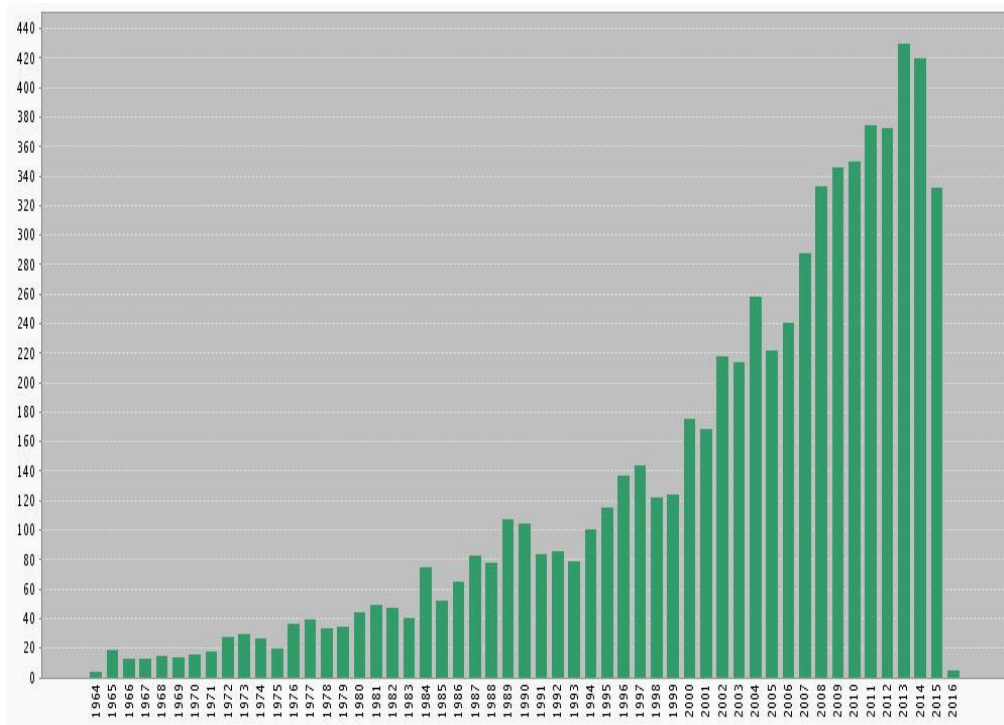


Figure 1.7 : Evolution du nombre de publications sur les vitrocéramiques (titre) par années, d'après Web of Knowledge [36].

1.3.2.2 Méthodes de synthèse des vitrocéramiques

Parmi les méthodes de synthèse des vitrocéramiques, la méthode de synthèse par dévitrification et la synthèse par chimie douce sont les plus connues. La méthode la plus répandue reste la méthode par dévitrification, elle consiste tout d'abord à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines suivie d'une trempe rapide. Une fois le verre formé, il est ensuite dévitrifié. La dévitrification par traitement thermique est la méthode la plus courante.

La méthode de synthèse par chimie douce consiste à préparer des gels puis à les recuire pour les cristalliser [37]. Dans certaines applications en optique tel que la luminescence, cette méthode présente des inconvénients en la comparant avec la méthode de synthèse par dévitrification, en effet les gels formés contiennent des groupements organiques qui présentent des liaisons de type O-H, C-H induisant des pertes de luminescence par désexcitation non radiative [38].

1.3.2.3 Domaines d'application et propriétés des vitrocéramiques

Les vitrocéramiques se trouvent dans nos jours dans différents domaines d'application tel que la médecine et l'optique. Ceci grâce à leurs diverses propriétés, nous pouvons citer :

- Les vitrocéramiques $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_5$ de type fluoro-apatite obtenues après dévitrification du verre à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$ sont connues grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques qui les rendent utilisables dans le domaine médical comme prothèses osseuses et dentaires. La bonne résistance mécanique de ces vitrocéramiques en comparaison avec les verres qui sont fragiles, est liée à la présence de cristallites dans une matrice vitreuse qui diminue sa fragilité [39].
- Les vitrocéramiques du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ contiennent le β -quartz comme une phase majoritaire qui présente un coefficient de dilatation proche de zéro qui lui permettra d'être utilisable dans la fabrication de plaque de cuisson [19].
- Les vitrocéramiques du système $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ présentent la phase Nasicon $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ comme phase cristallisée. Ce matériau est conducteur et présente une bonne conductivité électrique ($1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) leur permettra d'être utilisés comme électrolytes solides dans les batteries au lithium [40].
- Les vitrocéramiques de YAG obtenues après dévitrification dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sont de bons candidats pour les diodes électroluminescentes blanches lorsqu'elles sont dopées par les ions Ce^{3+} en raison de leur émission dans le jaune [41].

Les vitrocéramiques trouvent un bon nombre d'application dans différents domaines grâce à leurs propriétés intéressantes (mécaniques, thermiques, électriques,...). Les propriétés de luminescence des vitrocéramiques pour la recherche des LED blanche sont intéressantes quand ces dernières sont dopées par des ions de terres rares. Ce sont les propriétés que nous avons cherché à obtenir pour les vitrocéramiques de type alumino-silicatées de calcium élaborées dans le cadre de notre travail.

1.3.2.4 Vitrocéramiques dopées pour des applications LED

Diverses études ont été rapportées dans la littérature sur les propriétés optiques de divers types de vitrocéramiques qui peuvent être classées en deux types : les vitrocéramiques oxydes et les vitrocéramiques oxyfluorées.

❖ Vitrocéramiques oxydes :

Dans ces matériaux, les systèmes verres sont formés par des oxydes. Des vitrocéramiques oxydes, du système binaire $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($\text{M} \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) dopés par des ions de terres rares, ont été étudiées. Cui et al. [42] ont étudié les propriétés de luminescence des vitrocéramiques du système $60\text{SiO}_2\text{-40SrO}$ co-dopés $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ à différentes concentrations. La phase cristallisée dans ces systèmes est SrSiO_3 . Les études de luminescence de ces matériaux ont montré que la lumière blanche a été obtenue après contrôle de l'émission simultanée des ions Eu^{2+} et Sm^{3+} suite à une excitation à 365 nm (UV-LED) lorsque le rapport molaire $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ est égale 0,01 mol avec des coordonnées chromatiques ($x=0,29, y=0,35$) très proches de la région blanche. Cui et al. [43] ont étudié par la suite un autre système binaire de composition $60\text{SiO}_2\text{-40BaO}$ dopé Eu^{2+} . Les observations ont montré la formation d'une vitrocéramique transparente dont la phase cristallisée est $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, après traitement thermique à 900°C . Les résultats des spectres d'émission ainsi que les résultats des points couleurs ont montré que ce matériau est un bon luminophore dans le vert après excitation avec UV-LED ($\lambda_{\text{ex}}=390\text{ nm}$).

Les propriétés de luminescences de nouvelles vitrocéramiques, de composition molaire $52\text{SiO}_2\text{-48MO}$ ($\text{M} \equiv \text{Ca, Sr, Ba}$) dopées Eu^{2+} ont été étudiées par Cui et al. [44]. Le contrôle de la cristallisation a montré la formation de trois phases : CaSiO_3 (triclinique), SrSiO_3 (monoclinique) et BaSiO_3 (orthorhombique) respectivement dans les trois systèmes. Les résultats ont montré que les ions Eu^{2+} étaient incorporés dans les phases cristallisées. Les observations ont montré que l'ion Eu^{2+} donne une émission dans le bleu ($\lambda_{\text{em}}=440\text{ nm}$) pour la vitrocéramique SrSiO_3 , dans le vert ($\lambda_{\text{em}}=505\text{ nm}$) pour la vitrocéramique SrSiO_3 et dans le jaune ($\lambda_{\text{em}}=555\text{ nm}$) pour la vitrocéramique BaSiO_3 suite à des excitations dans l'UV respectivement à 343, 365 et 363 nm. Leurs émissions ont été bien confirmées par mesure des points couleurs. L'ensemble de ces résultats indique que ces vitrocéramiques dopées Eu^{2+} peuvent être appliquées comme potentielles matrices pour les diodes LED blanches pompées par UV-LED.

Des vitrocéramiques oxydes de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ont été aussi largement étudiées en raison de l'importance des propriétés de la phase cristallisée. Les vitrocéramiques YAG dopés Ce^{3+} sont connues comme étant des bons phosphores jaunes commerciaux pour la production de la lumière blanche [41,45]. Fujita et al. [45] ont réussi à fabriquer la première vitrocéramique YAG vitrocéramique dopé Ce^{3+} après une dévitrification dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ par un traitement thermique. Les cristallites formées sont réparties de façon homogène dans la matrice vitreuse ayant une taille d'environ 10-20 μm . Les propriétés de luminescences ainsi étudiés ont montré que, ce matériau vitrocéramique est un bon candidat pour les LED

blanches en raison de la combinaison de l'émission jaune de la transition $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} centré à 550 nm et le spectre d'émission dans le bleu de la LED ($\lambda_{ex} = 460$ nm).

Le problème dans cette méthode de synthèse est la difficulté de répartition de l'ensemble du dopant Ce^{3+} dans les cristaux YAG ainsi formés durant la cristallisation et d'obtenir une grande transparence en raison de la grande différence de l'indice de réfraction entre le cristal YAG : Ce^{3+} et la matrice du verre.

Récemment, Chen et al. [46] ont adopté une nouvelle technique pour l'élaboration de la vitrocéramique YAG : Ce^{3+} par un frittage à basse température. Dans ce procédé, un luminophore YAG : Ce^{3+} commercial a été mélangé avec une poudre verre du système $ZnO-K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$ à base de Sb_2O_3 . Les propriétés de luminescence étudiées ont montré que ce nouveau matériau est prometteur pour application diode blanche avec une bonne efficacité lumineuse et des coordonnées trichromatiques ($x = 0,342$; $y = 0,339$).

De nouvelles vitrocéramiques oxydes alumino-silicatées de calcium, dopées Eu^{2+} et Sm^{3+} ont été étudiées par Nishuira et al. [47]. Ces vitrocéramiques contenant des cristaux de la gehlénite $Ca_2Al_2SiO_7$, ont été obtenues après des traitements thermiques dans le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ pendant 2 h entre 1000 et 1400°C. L'étude des propriétés de luminescence a montré que l'émission combinée de l'ion Eu^{2+} (400-550 nm) et de l'ion Sm^{3+} (563, 600, 645 et 713 nm) s'approche du blanc suite à des excitations dans l'UV à 378 nm avec des coordonnées trichromatiques ($x = 0,27-0,33$; $y = 0,3-0,4$). Ces observations rendent ces matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine LED blanche.

❖ Vitrocéramiques oxyfluorées :

Ces matériaux sont composés d'un réseau vitreux oxyde et de cristallites fluorées. Les systèmes les plus étudiés sont les verres à base de SiO_2 , Al_2O_3 et dont la cristallisation conduit notamment à la formation des phases telles que CaF_2 [48-49] ou LaF_3 [50-51].

Récemment, des nouvelles matrices oxydes avec la formation de nouvelles phases, comme BaF_2 [52], SrF_2 [53] $SrLaF_5$ [54] et Ba_2LaF_7 [55] ont été étudiées.

Dans le but de la recherche des matériaux pour application LED blanches, les propriétés optiques des vitrocéramiques oxyfluorées dopées aux ions terres rares ont été étudiées. Chen et al. [56] ont réussi à synthétiser des vitrocéramiques transparentes dans le système $SiO_2-Al_2O_3-NaF-YF_3$ dopées Tm^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} . Un traitement thermique à 670°C conduit à la nucléation homogène de cristallites de $\beta-YF_3$. L'étude des spectres d'émissions obtenus suite à une excitation laser à 976 nm a montré par absorption des ions Er^{3+} et Tm^{3+} un phénomène

d'up-conversion. L'ion Tm^{3+} se comporte comme sensibilisateur pour la luminescence rouge de l'ion Er^{3+} . Les mesures des coordonnées trichromatiques ont montré qu'il est possible d'ajuster l'émission combinée, rouge des ions Er^{3+} et Tm^{3+} , verte de l'ion Er^{3+} et bleu de l'ion Tm^{3+} du jaune-orange vers le blanc.

De nouvelles vitrocéramiques oxyfluorées contenant des nanocristaux de CaF_2 dopées Eu^{2+} et Dy^{3+} ont été étudiées par Ye et al. [57]. Ces vitrocéramiques ont été réalisées à partir de traitement thermiques dans le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-CaF_2$ entre 660 et 700°C. Les études des spectres d'émission ont montré que la combinaison de l'émission bleu-vert de l'ion Eu^{2+} et jaune-rouge de l'ion Dy^{3+} a permis l'observation de la lumière blanche suite à une excitation dans l'UV à 385 nm. Les mesures des points couleurs ont montré que la couleur blanche a été observée pour des teneurs égales à 0,03 % en Eu^{2+} et 0,9 % en Dy^{3+} .

Plus récemment, de nouvelles vitrocéramiques contenant des nanocristaux de $SrLaF_5$ dopées $Eu^{2+} / Tb^{3+} / Eu^{3+}$ [53] et de Ba_2LaF_7 dopées $Eu^{2+} / Tb^{3+} / Sm^{3+}$ [54] ont été étudiées. Les mesures des spectres d'émission obtenus sous excitation à 405 nm et des points couleurs ont montré qu'il est possible d'ajuster progressivement l'émission combinée des ions Eu^{2+} (bleu), Tb^{3+} (verte) et Eu^{3+} / Sm^{3+} (rouge) vers le blanc avec l'avancement de la cristallisation. Ces vitrocéramiques présentent des rendements quantiques égales à 22,3 % pour la vitrocéramique $SrLaF_5 : Eu^{2+}/Tb^{3+} / Eu^{3+}$ et à 39,6 % pour la vitrocéramique $Ba_2LaF_7 : Eu^{2+} / Tb^{3+} / Sm^{3+}$, à environ trois fois plus élevés que celui de leurs verres initiaux. Ces résultats rendent ces matériaux prometteurs pour les applications dans le domaine des diodes LED blanches.

Dernièrement, les études des vitrocéramiques s'orientent vers la cristallisation des nanocristaux de structure fluorine tel que LaF_3 [58-59] et $\beta-PbF_2$ [60] dopées aux ions de terres rares.

Bae et al. [58] ont synthétisé des vitrocéramiques contenant de LaF_3 dopées Dy^{3+} et Eu^{3+} dans le système $SiO_2-Na_2O-Al_2O_3-LaF_3$. L'étude des spectres d'émission obtenus sous excitation LED à 365 nm a montré une augmentation de l'intensité d'émission traduite par la formation de LaF_3 durant le traitement thermique. Les mesures des points couleurs ont montré que l'émission blanche n'a pas été observée mais qu'il est possible d'obtenir une émission ajustable de l'orange vers le jaune ambre en variant les proportions des dopants. Lee et al. [59] ont étudié par la suite sur des vitrocéramiques de LaF_3 dopées Eu^{2+}/Eu^{3+} . L'étude des spectres d'émission obtenus sous excitation LED à 400 nm a montré une augmentation de l'intensité d'émission avec l'augmentation de la durée du traitement et l'émission blanche a été observée quand le rapport Eu^{2+}/Eu^{3+} a été ajusté.

Plus récemment, Sharma et al. [60] ont élaboré de nouvelles vitrocéramiques contenant β -PbF₂ dopées Dy³⁺ à partir du verre SiO₂-Al₂O₃-CdF₂-PbF₂-YF₃. L'étude des spectres d'émission obtenus sous excitations continue à 350 nm a montré que l'émission combinée des différentes transitions de l'ion Dy³⁺ : bleu (482 nm), jaune (575 nm) et rouge (633 nm) est fortement influencé par la durée du traitement thermique. La couleur de l'émission a été confirmée par mesure des points couleurs et les observations ont montré qu'il est possible d'ajuster l'émission vers le blanc avec des coordonnées trichromatiques (x= 0,35 ; y = 0,37) très proche de l'émission d'une lumière blanche idéale (x= 0,33 ; y = 0,33).

D'après les données bibliographiques, il est à conclure que les vitrocéramiques obtenues à partir des systèmes verres oxydes dopés aux ions de terres rares présentent des propriétés optiques intéressantes pour des applications dans le domaine LED blanche.

Pour les systèmes oxyfluorés, bien qu'il soit possible de préparer des vitrocéramiques de purs fluorures pouvant accommoder de fortes teneurs en ions de terres rares, l'addition d'oxydes à ces verres a été envisagée. Ces différentes caractéristiques laissent ces matériaux prometteurs aussi pour les applications dans le domaine LED blanche.

Pour les vitrocéramiques oxydes dopées aux ions de terres rares du système SiO-Al₂O₃-CaO, objectif de notre thèse, les études des propriétés de luminescence dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux pour application LED restent encore moins développées.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] H. J. Round. *A note on carborundum*. Electrical world 19 (1907) 309-312.
- [2] O. V. Losev. *Brevet soviétique n° 12191*, (1927).
- [3] N. Holonyak and S. F. Bevacqua. *Coherent (visible) light emission from Ga (As_{1-x}P_x) junctions*, Applied Physics Letters 1 (1962) 82-83.
- [4] M. G. Craford, R. W. Shaw, A. H. Herzog and W. O. Groves. *Radiative recombination mechanisms in GaAsP diodes with and without nitrogen doping*. Journal of Applied Physics 43 (1972) 4075-4083.
- [5] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki. *P-Type Conduction in Mg doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)*. Japanese Journal of Applied Physics 28 (1989) L2112-L2114.
- [6] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh. *Candela class high brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light emitting diodes*. Applied Physics Letters 64 (1994) 1687-1689.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho. *InGaIn/GaN/AlGaIn-Based Laser Diodes with Modulation-Doped Strained-Layer Superlattice*, Japanese Journal of Applied Physics 36 (1997) L1568-L1571.
- [8] S. Nakamura and G. Fasol. *The Blue Laser Diode: GaN based light emitters and laser*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1997).
- [9] A. Dussaigne. *Diodes électroluminescente blanche monolithiques*. Thèse de doctorat, Nice, France (2005).
- [10] www.nichia.co.jp
- [11] www.lumileds.com, Lumileds Lighting.
- [12] J. K. Park, C. H. Kim, S.H. Park and H. D. Park. *Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes*. Applied Physics Letters 84 (2004) 1647-1679.
- [13] Compound semiconductor, 10 (9), 20, (2004).
- [14] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, S.I. Mho and G.C. Kim. *Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor*. Applied Physics Letters 84 (2004) 2931-2933.
- [15] C.H. Kuo, J. K. Sheu, S.J. Chang, Y. K. Su, L.W. Wu, J.M. Tsai, C.H. Liu, and R.K. Wu. *n-UV+Blue/Green/Red White Light Emitting Diode Lamps*. Japanese Journal of Applied Physics 42 (2003) 2284-2287.

- [16] S. J. Bai, C. C. Wu, T. D. Dang, F. E. Arnold, and B. Sakaran, *Tunable and white light-emitting diodes of monolayer fluorinated benzoxazole graft copolymers*, Applied Physics Letters 84 (2004) 1656-1658.
- [17] Chen, K. Ogino, S. Miyata, Y. Lu and T. Watanabe. *The pure white light emission from three-layer electroluminescent device*. Journal of Physics D: Applied Physics 35 (2002) 742-746.
- [18] E. J.W. List, G. Leisung, N. Schulte, D. A. Schlüer, U. Scherf and W. Graupner. *White Light Emission from a Polymer-Macromolecule Blend System Due to Energy and Charge Transfer*. Japanese Journal of Applied Physics 39 (2000) 760-762.
- [19] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*, Editions Masson (1982).
- [20] E.S. Shepherd, G.A. Rankin, and F.E. Wright, *The Binary Systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia*, American Journal of Science 28 (1909) 293-333.
- [21] J. E. Stanworth, *On the structure of glass*. Journal of the Society of Glass Technology 32 (1948) 154-172.
- [22] H. Rawson. *Inorganic Glass-Forming System*. London, New Yourk: Academic Press (1967).
- [23] G.Y. Onoda, S.D. Brown. *Low-Silica glasses based on calcium aluminates*. Journal of the American Ceramic Society 53 (1970) 311-316.
- [24] J.R. Davy, *Development of Calcium Aliminate Glasses for use in the Infrared Spectrum to 5 μ m*. Glass Technology 19 (1978) 32-36.
- [25] J. E. Shelby. Rare-Earths as Major Components in Oxide Glasses. Rare Elements in Glasses 94 (1994) 1-41.
- [26] P.L. Higby, R. J. Ginther, I. D. Aggarwal and E. J. Friebele. *Glass-Formation and Thermal-Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 126 (1990) 209-215.
- [27] D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot. *Al coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition Determined by 27Al MQ-MAS NMR and Raman Spectroscopy*. Chemical Geology 229 (2006) 173-185.
- [28] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, and A.N. Medina. *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3613–3617.
- [29] J.R.M.Viana. *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio*. Mastère en physique, Maringa, Brésil (2010).

- [30] A. Novatski. *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*. Thèse de doctorat, Maringa, Brésil (2009).
- [31] L.H.C. Andradea, S.M. Lima, M.L. Baesso, A. Novatski, J.H. Rohling, Y. Guyot and G. Boulon. *Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices*. Journal of Alloys and Compounds 510 (2012) 54-59.
- [32] A.C.P. Rocha, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A.M. Farias, A.C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot and G. Boulon. *Tunable color temperature of $Ce^{3+}/Eu^{2+, 3+}$ co-doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting*. Optics Express 20 (2012) 10034-10041.
- [33] S. M. Lima, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, Y. Guyot and G. Boulon. *Broad combined orange-red emission from Eu^{2+} and Eu^{3+} doped low-silica calcium aluminisilicate glass*. Optics Express 20 (2012) 12658-12665.
- [34] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A.C.P. Rocha, J.R. Silva, A.M. Farias, A.N. Medina, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, Y. Guyot and G. Boulon. *Eu^{2+} -doped OH^- free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting*. Journal of Luminescence 143 (2013) 600-604.
- [35] W. Holand, G.H. Beal. Glass Ceramic Technology. Editions.Wiley (2002).
- [36] <http://wokinfo.com/>.
- [37] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou, *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing $Er^{3+}:BaF_2$ nano-crystals*. Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 532-537.
- [38] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press -Oxford (1989)
- [39] W. Holand, V. Rheinberger and M. Schweiger, *Nucleation and crystallization phenomena in glass-ceramics*. Advanced Engineering Materials 3 (2001) 768-774.
- [40] E.D. Zanotto. *A bright future for glass-ceramics*. American Ceramic Society Bulletin 89 (2010) 19-27.
- [41] S. Tanabe. Tanabe, *Glass ceramic phosphors for solid state lighting*. Glass Science and Technology 78 (2005) 33-38.
- [42] Z. Cui, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, G. Jia, C. Li and S. Xu. *Eu^{2+}/Sm^{3+} ions co-doped white light luminescence $SrSiO_3$ glass-ceramics phosphor for White LED*. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3553–3558.

- [43] Z. Cui, R. Ye, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li and S. Xu. *Spectral analysis of a novel Eu^{2+} activated $\text{SiO}_2\text{--BaO}$ glass ceramics phosphor under UV-LED excitation*. Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2298-2301.
- [44] Z. Cui, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma and S. Xu. *Synthesis and luminescence properties of glass ceramics containing $\text{MSiO}_3\text{:Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) phosphors for white LED*. Journal of Luminescence 132 (2012) 153–160.
- [45] S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto and S. Yamamoto. *YAG glass–ceramic phosphor for white LED (II): luminescence characteristics*. Proceedings of SPIE (2005) 594112-594117.
- [46] D. Chenn and Y. Chen. *Transparent Ce^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes*. Ceramics International 40 (2014) 15325-15329.
- [47] S. Nishuira and S. Tanabe. *Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation*, Journal of the Ceramic Society of Japan 116 (2008) 1096-1099.
- [48] J. Fu, J. M. Parker, P. S. Flower and R. M. Brown. *Eu^{2+} ions and CaF_2 -containing transparent glass-ceramic*, Materials Research Bulletin 37 (2002) 1843-1849.
- [49] X. Qiao, X. Fan, J. Wang and M. Wang. *Luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 357-363.
- [50] F. Goutaland, P. Jander, W. S. Brocklesby and G. Dai. *Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics*, Optical Materials 22 (2003) 383-390.
- [51] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana and J. Qiu. *Enhanced cooperative quantum cutting in Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals*, Optics Express 16 (2008) 8989-8994.
- [52] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma and L. Zhou. *Microstructure and luminescence of transparent glass ceramic containing Er^{3+} : BaF_2 nano-crystals*, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 532-537.
- [53] X. Qiao, X. Fan, J. Wang, M. Wang. *Judd-Ofelt analysis and luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals*, Journal of Applied Physics 99 (2006) 074302-074310.
- [54] H. Fu, X. Qiao, S. Cui, Q. Luo, J. Qian, X. Fan and X. Zhang. *Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu^{2+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} co-doped SrLaF_5 nanocrystals*, Materials Letters 71 (2012) 15-17.

- [55] Y. Xu, S. Cui, H. Fu, J. Qian, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan and X. Zhang. *White light generation of glass ceramics containing $Ba_2LaF_7:Eu^{2+}$, Tb^{3+} and Sm^{3+} nanocrystals*, Chinese Optics Letters 10 (2012) 031602-031605.
- [56] D. Chen, Y. Wang, K. Zheng, T. Guo, Y. Yu and P. Huang. *Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}:\beta-YF_3$ nanocrystals*, Applied Physics Letters 91 (2007) 251903- 251906.
- [57] R.Ye, Z. Cui, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li and S. Xu. *Eu^{2+}/Dy^{3+} co-doped white light emission glass ceramics under UV light excitation*, Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2282-2285.
- [58] S. R. Bae, Y. G. Choi, W. B. Im, K. S. Lee and W. J. Chung. *Rare earth doped silicate-oxyfluoride glass ceramics incorporating LaF_3 nano-crystals for UV-LED color conversion*, Optical Materials 35 (2013) 2034-2038.
- [59] S. H. Lee, S. R. Bae, Y. G. Choi and W. J. Chung. *Eu^{2+}/Eu^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics with LaF_3 for white LED color conversion*, Optical Materials 41(2015)71-74.
- [60] G. Sharma, R. Bagga, N. Mahendru, M. Falconieri, V.G. Achanta, A. Goel, S. N. Rasool and N.Vijaya. *Influence of lead and cadmium fluoride variation on white light emission characteristics in oxyfluoride glasses and glass-ceramics*, Journal of Luminescence 159 (2015) 38-46.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

2.1 Techniques d'élaboration

2.1.1 Elaboration des verres

Dans notre travail, nous allons étudier la cristallisation de trois systèmes vitreux aluminosilicatés de calcium dopés à l'euporium. Les verres ont été élaborés au laboratoire du groupe du Professeur M.L. BAESSO à l'Université de Maringa au Brésil. Tous les échantillons ont été préparés dans un four sous atmosphère vide fonctionnant à des températures élevées jusqu'à environ 1600°C. Le four comporte deux compartiments, un couvercle inférieur (chambre de fusion), qui est la résistance du graphite et un bouclier thermique constitué de deux cylindres concentriques de graphite et dans l'autre compartiment (chambre de choc thermique), qui est sur le couvercle supérieur et présente un axe qui maintient le creuset dans le centre de la résistance. Le creuset et la résistance sont en graphite pyrolytique car ce matériau présente la température de fusion élevée et doivent être utilisés dans des atmosphères vides ou inertes. Le creuset contient les mélanges de compositions de départ pour la formation du verre. Après calcination à la température de fusion pendant 1 heure et 45 minutes, la tige est déplacée rapidement vers le haut entraînant la fonte dans le compartiment supérieur qui est à une température inférieure à T_g . Le creuset reste dans la chambre supérieure pendant une période de 7 à 9 minutes en fonction de la matrice puis retourne à la chambre inférieure jusqu'au refroidissement du four. Ce traitement est important car il réduit la contrainte mécanique générée par un choc thermique. La porte du four possède deux fenêtres en quartz permettant l'observation du creuset au cours de la préparation des échantillons et la mesure de la température de l'échantillon avec un pyromètre optique. Nos échantillons ont été donc élaborés par fusion des réactifs de haute pureté (égale ou supérieure à 99,99%) pesés sur une balance analytique précise à 0,01 mg. Le **tableau 2.1** présente les compositions des verres préparés.

Tableau 2.1 : Compositions massiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

| Echantillons | % CaO | % Al ₂ O ₃ | % SiO ₂ | % MgO | Eu ₂ O ₃ |
|--------------|--------------|----------------------------------|--------------------|-------|--------------------------------|
| LSCAS | $47,4 - x/2$ | $41,5 - x/2$ | 7 | 4,1 | x |
| CAS34 | $34 - x/3$ | $27,9 - x/3$ | $34 - x/3$ | 4,1 | x |
| CAS50 | $25,9 - x/3$ | $20 - x/3$ | $50 - x/3$ | 4,1 | x |

Pour les deux échantillons CAS34 et CAS50 à forte teneur en silice, l'insertion de 1% en Eu₂O₃ a été faite dans CaO, Al₂O₃ et SiO₂ par contre, pour l'échantillon LSCAS, à faible teneur en SiO₂, l'insertion a été réalisée dans CaO et Al₂O₃ et une composition de 0,5% pour chacune a été enlevée. La **figure 2.1** présente une photographie des 3 verres élaborés.

**Figure 2.1** : Photographie des verres élaborés.

2.1.2 Elaboration des vitrocéramiques

Les verres obtenus ont subi un traitement thermique à l'air dans un four tubulaire dans la gamme de température allant jusqu'à 1400°C. Cette opération est appelée dévitrification. Les conditions de recuit (durée et température) dépendent de la composition du verre et en particulier de ses propriétés thermiques.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Analyse thermique

Les échantillons vitreux ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des matériaux par l'étude de l'évolution d'une grandeur physique (chaleur, masse,...) en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère. Cette technique permet d'étudier le comportement des matériaux à hautes températures ainsi, il est possible de suivre la température de transition vitreuse, la cristallisation, les transitions de phase et la fusion (**Figure 2.2**). L'appareil que nous avons utilisé est un DSC de type Netzsch 404 F1. L'échantillon est placé dans un creuset en platine et les expérimentations sont réalisées de 30 à 1400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/ min.

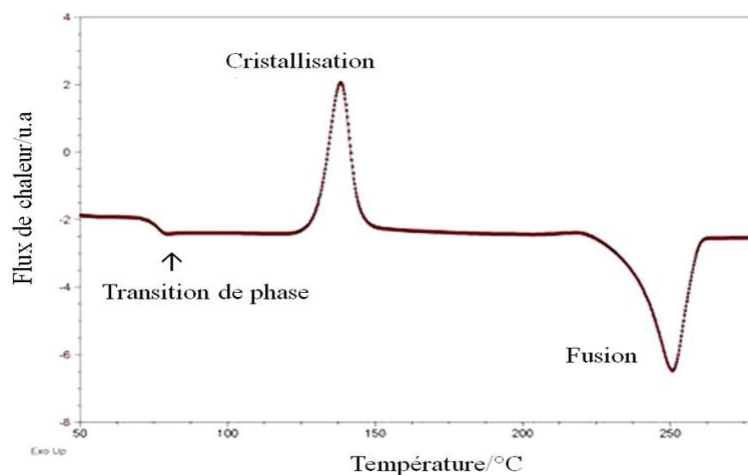


Figure 2.2 : Exemple d'un thermogramme obtenu par calorimétrie différentielle à balayage dans le cas de la montée en température d'un échantillon vitreux.

2.2.2 Diffraction des rayons X

2.2.2.1 Principe

Lorsque un faisceau des rayons X, monochromatique de longueur d'onde λ irradie un échantillon cristallin sous une incidence θ sur une famille des plans réticulaire (hkl), il ya un

phénomène de diffraction. Pour que les ondes diffusées ne s'annulent pas par interférence, il faut que la différence de marche entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi soit :

$$\delta = KJ + JH \text{ or, } KJ = JH = d_{hkl} \sin\theta \text{ et donc, } \delta = 2 d_{hkl} \sin\theta.$$

Il y'aura diffraction constructive si : $\delta = 2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$ selon la loi de Bragg (**Figure 2.3**).

Avec λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, n est l'ordre de la diffraction et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

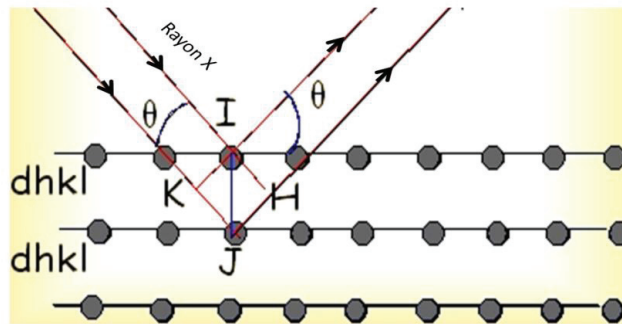


Figure 2.3 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

2.2.2.2 Appareillage

Les échantillons vitrocéramiques synthétisés après dévitrifications des échantillons vitreux, sont systématiquement caractérisés par diffraction des RX sur poudre afin d'identifier les phases présentes. L'analyse a été réalisée par diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano (θ - θ). Les rayons X sont générés dans un tube sous vide par l'interaction des électrons accélérés par une différence de potentiel avec une anticathode en cuivre. La radiation $K\alpha$ émise par l'anticathode ayant une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, irradie l'échantillon et après sera réfléchi et un détecteur linéaire Vantec la détecte. Le tube générateur de rayon X, le porte échantillon et le détecteur sont placés dans la configuration dite « θ - θ » (**Figure 2.4**). Les diffractogrammes sont enregistrés sur une gamme spectrale en 2θ s'attend de $4,5$ à 70° avec un pas de $0,02^\circ$ sur des échantillons sous forme de poudre dispersée sur un porte d'échantillon.

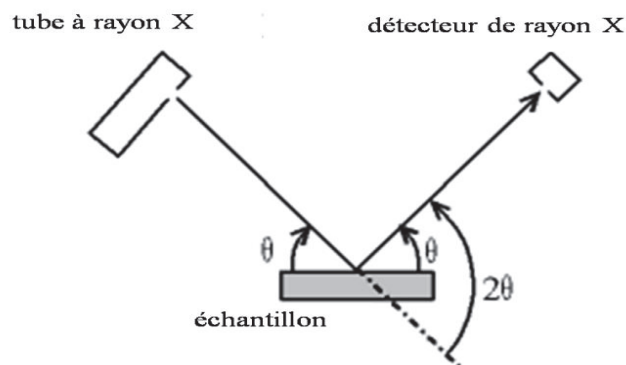


Figure 2.4 : Position du tube des rayons X, du porte d'échantillon et du détecteur (géométrie Bragg-Brentano (θ - θ)).

L'identification des phases formées après recuit est réalisée par une comparaison des diffractogrammes obtenus expérimentalement à des diffractogrammes de références issus de la base de données PDF (Powder Diffraction File) établie par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Depuis sa découverte en 1928 [1], la spectroscopie Raman a été reconnue comme une technique d'analyse très performante, capable de fournir des informations non accessibles par d'autres méthodes d'analyse. Cette technique non destructive pour l'échantillon, étudie les transitions vibrationnelles des atomes d'un matériau (le déplacement Raman est mesuré en nombre d'ondes = 0 à 4000 cm^{-1} par rapport à l'excitatrice) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière.

2.2.3.1 Principe

Si l'on éclaire un échantillon par une lumière monochromatique de fréquence ν_i , il se traduit par la suite un choc élastique entre un photon incident et la molécule (environ 1 photon sur 10 000 est diffusé élastiquement par les molécules sans changement d'énergie), appelé le phénomène de la diffusion Rayleigh.

Autre phénomène se traduit correspond à des chocs inélastiques entre le photon incident et la molécule (un photon sera diffusé inélastiquement avec une légère perte d'énergie) appelé la diffusion Raman. Pour que la diffusion Raman se produise, le champ électrique de la lumière excitatrice doit aussi induire un changement de polarisabilité de la molécule. Deux familles de raies Raman peuvent être observées selon la valeur de la fréquence du photon ainsi diffusé :

- l'une de ces familles, de fréquence $\nu_d = \nu_i - \nu_j$ (ν_j = fréquence d'une transition rotationnelle ou vibrationnelle propre à la molécule) dans laquelle le photon excite la molécule qui passe d'un niveau d'énergie E_0 à un niveau $E_1 > E_0$ et tel que $|E_0 - E_1| = h\nu_j$, c'est la raie Stokes.

- l'autre, de fréquence $\nu_d = \nu_i + \nu_j$ au cours de laquelle la molécule initialement à l'état d'énergie E_1 passe au niveau $E_0 < E_1$ en cédant un photon d'énergie $|E_0 - E_1| = h\nu_j$, c'est la raie anti-Stokes.

Un schéma d'un spectre Raman présentant les positions des raies Raman et Rayleigh est donné dans la **figure 2.5**.

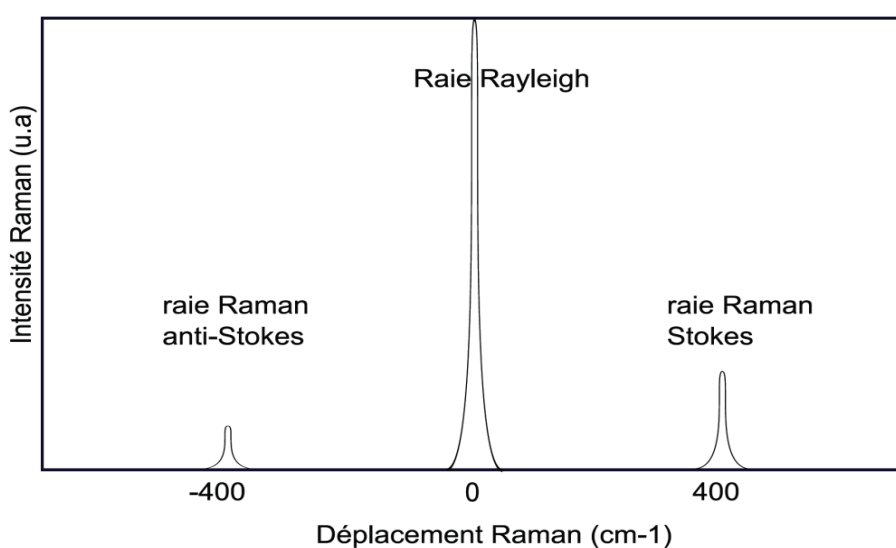


Figure 2.5 : Schéma d'un spectre Raman présentant les positions des raies Raman et Rayleigh.

Sur un spectre Raman sera rapporté en abscisse le déplacement Raman (en cm^{-1}), obtenu en mesurant le décalage en fréquence par rapport à la fréquence laser excitatrice. Nous pouvons remarquer aussi que, l'intensité de la raie Stokes est plus importante que celle de la raie anti-Stokes. Expérimentalement, les raies Stokes sont plus nombreuses que les raies anti-Stokes, constituent les spectres Raman.

2.2.3.2 Etude des verres et cristaux par spectroscopie de diffusion Raman

Rappelons que la spectroscopie Raman est une technique non destructive et elle permet d'identifier les différents groupements structuraux de divers types de matériaux. Dans les verres ou dans les matériaux amorphes en général, les spectres Raman se caractérisent principalement par un élargissement des raies de vibration qui est dû au désordre dans le matériau et donc sur les distributions angulaires des vibrations considérées. Le caractère amorphe des verres permet difficilement le calcul des modes actifs en Raman et l'identification des groupements se base sur la comparaison avec d'autre verre connus. Dans les spectres Raman des cristaux, les raies de vibration sont fines et structurés par rapport à celles dans les verres. L'identification des groupements des phases cristallines se base donc essentiellement sur la comparaison soit, avec des cristaux de compositions proches, soit avec des phases cristallines issues d'une base de donnée s'il s'agit d'un composé cristallin naturel.

2.2.3.3 Dispositif expérimental

Les spectres Raman dans notre travail ont été réalisés avec un spectromètre Raman ARAMIS (JOBIN-YVON). Le spectromètre équipe différents sources laser : le laser He-Ne (633nm), le laser solide-bleu (473 nm) et le laser He-Cd (325 nm). Le spectromètre comporte trois types de réseaux (600, 1800 et 2400 traits/mm) ce qui permet donc de choisir selon la résolution et/ou la largeur fréquentielle désirée le réseau convenable. La présence des filtres dans le spectromètre permet ainsi de s'éloigner de la saturation de l'intensité de signal Raman pendant l'acquisition. Ce spectromètre comporte un microscope permettant la focalisation du laser après interaction avec l'échantillon et liée avec une platine XYZ motorisée permettant la focalisation soit en surface soit en profondeur selon Z. Une caméra CCD détecte la lumière dispersée par le réseau et un micro-ordinateur permettant l'acquisition des résultats et l'obtention des spectres Raman. Une représentation schématique pour ce spectromètre est donnée dans la **figure 2.6**.

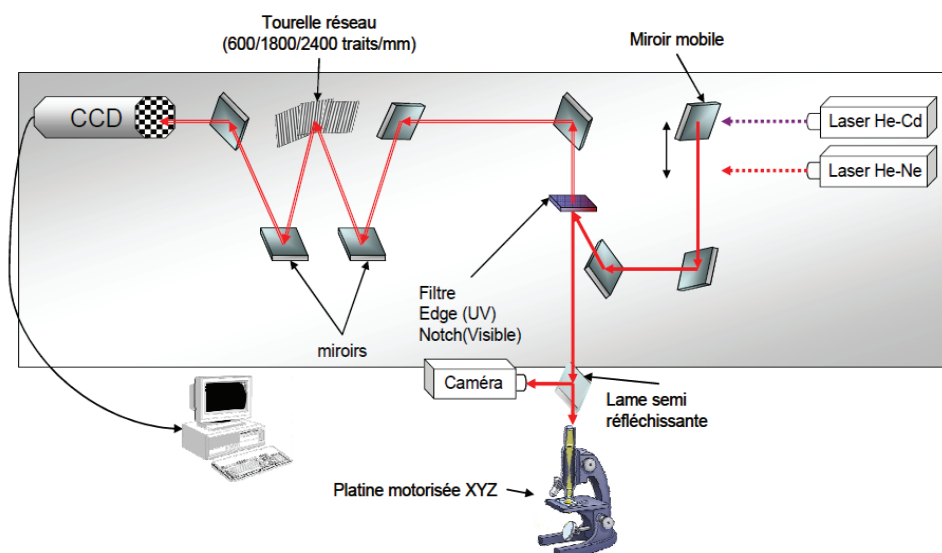


Figure 2.6 : représentation schématique du spectromètre Aramis [2].

Nos échantillons sont dopés par l'euprémium qui présente une luminescence très important autour de 570 nm de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} . Pour éviter l'influence de la luminescence sur le signal Raman, les mesures ont été réalisées par le laser He-Ne (633 nm) et par conséquent, la luminescence des ions Eu^{3+} est éloigné de l'excitatrice (633 nm) et donc du signal Raman.

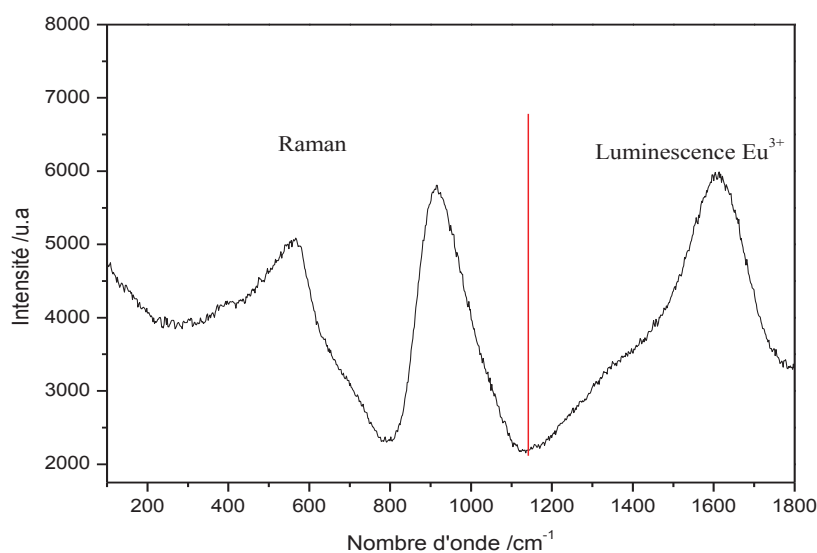


Figure 2.7 : Spectre de diffusion Raman du verre CAS34 enregistré suite à une excitation à 633 nm.

La **figure 2.7** présente un spectre de diffusion Raman du verre CAS34 réalisé par le spectromètre Raman ARAMIS suite à une excitation 633 nm avec un temps d'acquisition égale à 2x 30 s. Le réseau utilisé comporte 600 traits/mm et l'enregistrement a été faite sur la gamme 100-1800 cm^{-1} . Trois bandes de vibration Raman ont été observées sur le spectre. Les bandes observées dans le domaine inférieur à 1200 cm^{-1} sont attribuées aux bandes caractéristiques des verres alumino-silicatés de calcium [3] (l'attribution des bandes correspondantes seront détaillées dans le chapitre suivant). En ce qui concerne la bande de vibration observée à haute fréquence (à 1608 cm^{-1}), cette dernière ne peut pas être attribuée à une bande de vibration Raman en effet :

La conversion du nombre d'onde relative, $\bar{\nu}_x$ (cm^{-1}), d'une ligne Raman supposée enregistrée pour une excitation λ_0 , en longueur d'onde absolue λ_x (nm) est donnée par la relation suivante [4]:

$$\lambda_x = \frac{10^7}{\frac{1}{\lambda_0 * 10^{-7}} - \bar{\nu}_x}$$

La longueur d'onde absolue λ_x correspondant à une fréquence $\bar{\nu}_x = 1608 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) est : $\lambda_x = 705 \text{ nm}$. La longueur d'onde absolue calculée correspond bien à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4 \sim 705 \text{ nm}$) de l'ion Eu^{3+} . Le spectre Raman est légèrement affecté par la luminescence qui est un artefact dans les hautes fréquences mais, elle ne couvre pas les raies Raman dans le domaine inférieur à 1200 cm^{-1} . Dans la suite, les spectres de diffusion Raman seront enregistrés dans le domaine 100-1200 cm^{-1} .

2.2.4 Luminescence des ions de terres rares

Dans cette partie, nous présentons un rappel sur la luminescence ainsi que les propriétés spectroscopique des TR (terres rares) dans notre travail. Une description des dispositifs expérimentaux sera réalisée par la suite.

2.2.4.1 Principe

La luminescence consiste en l'émission d'un rayonnement électromagnétique par un corps soumis à une excitation qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle s'observe non seulement dans les solides minéraux « luminophores », organiques ou biologiques mais aussi

dans les liquides et les gaz. Elle peut être provoquée soit en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α , β (radioluminescence), un faisceau d'ions accélérés (ionoluminescence), ou par application d'un champ électrique (électroluminescence). Un atome possède des niveaux d'énergie discrets. Il peut passer de l'état fondamental à un état excité d'énergie supérieure (ou inversement) par interaction avec le champ électromagnétique, c'est-à-dire absorption (ou émission) de photons. La luminescence correspond à l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre deux niveaux lors de la désexcitation dite radiative de l'atome. Ce dernier peut également interagir avec son environnement en échangeant de la chaleur sous forme de phonons (désexcitation non radiative).

La compréhension de la spectroscopie de TR a réellement pris son envol avec la théorie du champ cristallin développé par Bethe [5] en 1929.

2.2.4.2 Propriétés des ions de terres rares

Les éléments de terres rares (TR) ou lanthanides (Ln) constituent un groupe d'éléments présentant de nombreux caractères similaires et dont le numéro atomique se situe entre 57 et 71; l'élément yttrium ($Z=39$) trouvé dans les mêmes minerais et possédant des propriétés chimiques analogues, est rapproché à ce groupe. Le groupe des TR se caractérise par une sous couche électronique 4f se remplissant progressivement de 1 à 14 électrons. Ce sont les électrons 4f qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques des lanthanides. Les spécificités des TR est de ne pas avoir leur électron de valence sur la couche électronique externe en effet, l'orbital électronique 4f est masqué par les orbitales saturées 5d et 5s. Si un ion TR est incorporé dans une matrice cristalline et ou amorphe, ses électrons 4f subissent faiblement l'action du champ cristallin (champs de ligands : cas de matériau amorphe) qui peut être traité comme une perturbation devant les interactions qui régissent la structure électronique de l'ion libre.

2.2.4.2.1 Hamiltonien de terres rares

L'hamiltonien utilisé pour décrire l'environnement local des TR peut être considéré comme une perturbation de la configuration de l'ion libre. L'hamiltonien total correspondant de cet ion s'écrit :

$$H = H_{\text{conf}} + H_e + H_{\text{so}} + H_{\text{cc}}$$

- H_{conf} est l'hamiltonien de configuration qui comporte les contributions des énergies cinétiques des électrons et des énergies potentielles associées à l'interaction avec le noyau. Ce terme traduit donc l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau. Ce hamiltonien sépare le niveau de la configuration $4f^n$ de celui de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ d'une énergie de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .
- H_e est l'hamiltonien d'interaction électrostatique qui est associé à la répulsion coulombienne entre les électrons $4f$. Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, de même les moments cinétiques de spin possèdent une résultante $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$, H_e sépare la configuration $4f^n$ en différents termes spectraux ^{2S+1}L , le nombre $2S+1$ donne la multiplicité du terme ^{2S+1}L qui est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré. L'intensité de la répulsion, obtenue grâce aux paramètres de Racah [6-9], est exprimée en cm^{-1} . Ces paramètres sont maximums dans le cas de l'ion libre.
- H_{so} est l'hamiltonien qui représente l'interaction du couplage spin-orbite, il décompose les multiplets ^{2S+1}L en sous niveaux séparés notés $^{2S+1}L_J$, où J est le nombre quantique associé au vecteur moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Ce couplage dit L - S ou de Russell-Sanders représente le couplage entre le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et le moment cinétique $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont $(2J+1)$ fois dégénérés avec $(|L - S| \leq J \leq |L + S|)$.
- H_{c} est l'hamiltonien du champ cristallin dû aux ions environnants sur l'électron considéré lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice cristalline. Le terme « champ cristallin » est aussi utilisé dans le cas des verres au même titre que celui de « champ de ligands ». Les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous niveaux : c'est l'effet de Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l'ion TR (Ln^{3+}) dans le cristal. Lorsque J est un entier (cas de l'ion Eu^{3+}), on obtient au maximum $2J+1$ sous-niveaux Stark.

La **figure 2.8** représente la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour les ions Eu^{3+} .

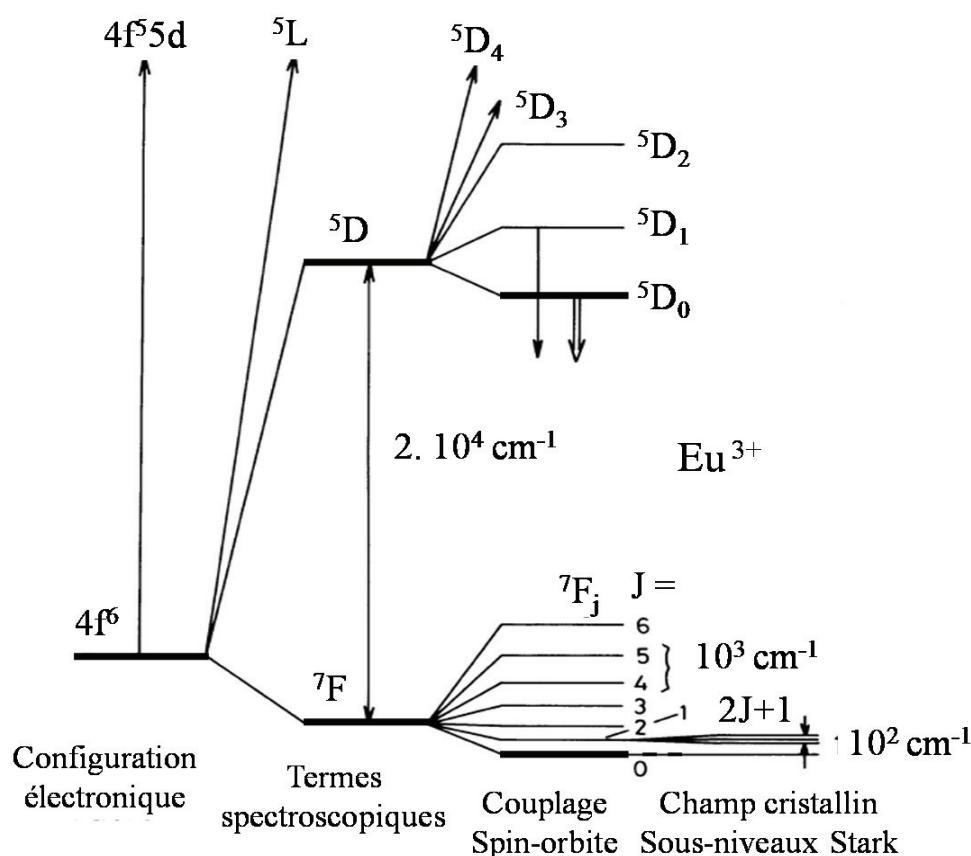


Figure 2.8 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre.

2.2.4.2.2 Règles de sélection des transitions radiatives

L'émission permet de caractériser l'énergie (longueur d'onde) à laquelle s'effectuent les transitions électroniques entre les différents niveaux. Les intensités de ces transitions dépendent de l'état fondamental et des états excités dans lesquels peuvent se trouver les électrons, il existe alors des règles de sélection permettant de prévoir l'existence de ces transitions. Deux types de transitions radiatives coexistent : les transitions électronique (DE) et les dipolaire magnétiques (DM). La majorité des transitions électroniques observées sont de nature DE, mais sont cependant interdites entre état de même parité : c'est la règle de Laporte qui impose que les niveaux émetteur et récepteurs soient de parité opposée ($\Delta l = \pm 1$) qui n'est pas le cas pour la série des lanthanides. Néanmoins, ces transitions DE existent la plupart du temps dans cette série car l'interdiction $\Delta l \neq 0$ est levée lorsque l'environnement de l'ion luminescent ne possède pas de centre de symétrie par exemple, le cas pour la transition $5D_0 \rightarrow 7F_0$ de l'ion Eu^{3+} pour des groupes de symétrie de type C_s , C_n et C_{nv} .

Par ailleurs, l'action d'un champ cristallin non centro-symétrique induit un mélange entre les états des configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d^1$, permettant alors l'observation des transitions dipolaires électriques DE dites « forcées ». Dans ce cas précis, les règles de sélection pour les transitions DE sont les suivantes :

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta L| < 2l \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| < 2l$$

Pour les transitions DM, les règles de sélection sont :

$$\Delta l = 0 \quad |\Delta L| = 0 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| = 0, \pm 1$$

Ces dernières sont permises à l'intérieure d'une même configuration ou entre deux configuration de même parité (la transition $0 \leftrightarrow 0$ est cependant interdite).

2.2.4.3 Propriétés des ions Eu^{3+} , Eu^{2+} dans les verres et cristaux

2.2.4.3.1 Cas de l'ion Eu^{3+}

L'euporium trivalent Eu^{3+} , de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^6$, possède l'un des plus grands nombres d'états dégénérés dans la famille des lanthanides [10]. Son état fondamental 7F est divisé en 7 sous niveaux Stark (**Figure 2.8**) et le premier niveau excité 5D est relativement isolé des autres niveaux. Le spectre de luminescence l'ion Eu^{3+} est caractérisé en générale, que ce soit dans les verres ou dans les cristaux, par les transitions entre le niveau 5D_0 uniquement vers un niveau 7F_J ($J=0$ à 6) en effet, les transitions $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0$ à 6) ne sont pas possible en raison de transfert non radiative du niveau 5D_1 vers le niveau 5D_0 induit par des processus multiphonons [11]. L'ion Eu^{3+} présente généralement une intense fluorescence rouge orangée correspondant à la transition d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. D'autre part, la spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite un intérêt particulier. En effet, la sensibilité extrême de la fluorescence de cet activateur à l'environnement cristallin permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle. Il existe un moyen simple de connaître le nombre de sites (pour un cristal) ou d'environnements (cas des verres) occupés par l'ion Eu^{3+} : le nombre de raies de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (permise dans les groupes ponctuels de symétrie C_1 , C_s , C_n et C_{nv}) donne le nombre de site (ou environnement) occupés car, les niveaux de celle-ci ne sont pas dégénérés [12]. Ces transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ sont observables dans le visible.

2.2.4.3.2 Cas de l'ion Eu^{2+}

Lorsque l'euporium perd deux électrons, il reste dans son état divalent Eu^{2+} . Ce dernier présente des transitions entre le niveau fondamental $4f^7$ (**Figure 2.9**) et le niveau optiquement actif $4f^65d^1$. Ces transitions sont autorisées par parités. En générale, le spectre de luminescence de l'ion Eu^{2+} est caractérisé par une large bande liée donc à la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ parce que l'interaction entre ces niveaux et du champ de ligands (cas du verre) est très intense et large et donc génère des bandes d'absorption et d'émission plus large que celui de l'ion Eu^{3+} [13]. L'émission large de l'ion Eu^{2+} est fortement dépendant au champ cristallin (champ de ligand cas du verre) au contraire, la transition $4f^6 \rightarrow 4f^6$ de l'ion Eu^{3+} est pratiquement indépendante de l'intensité du champ [13, 14].

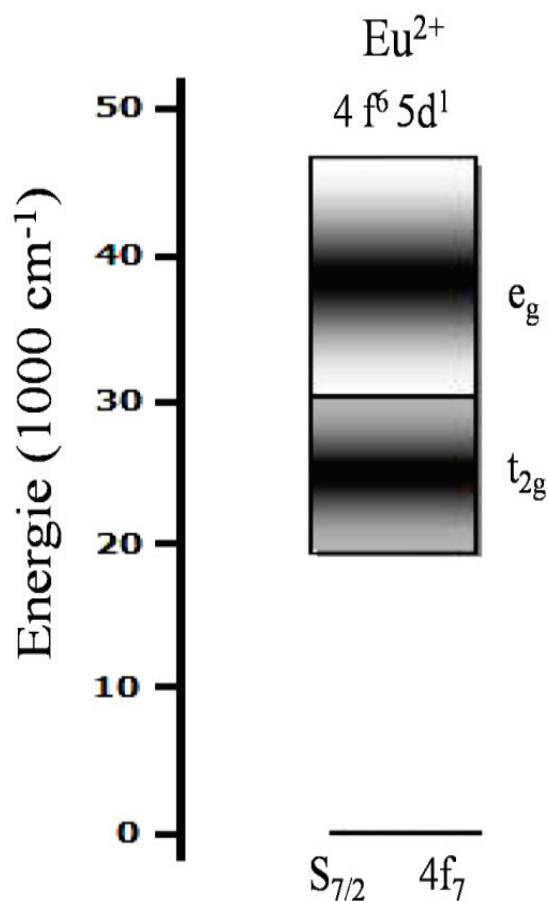


Figure 2.9 : Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Eu^{2+} .

2.2.4.4 Dispositifs expérimentaux

2.2.4.4.1 *Microluminescence*

Les spectres de luminescence dans les verres et dans les vitrocéramiques obtenues suite à des excitations continues ont été enregistrés avec deux spectromètres :

Le premier spectromètre est un spectromètre Raman RENISHAW RM1000 avec un laser ayant une longueur d'onde d'excitation égale à 532 nm. Le spectromètre est équipé d'un microscope OLYMPUS et l'objectif utilisé pour les enregistrements est le X50. La détection du signal se fait par une caméra CCD après avoir été dispersé par un réseau à 1800 t/mm. Cette longueur d'onde d'excitation nous a permis d'enregistrer les transitions de l'ion Eu^{3+} seulement dans la gamme comprise entre 550-750 nm après un temps d'acquisition égale à 60s dans tous les échantillons. A noter que ce type de spectromètre permet la détection des signaux Raman mais, il peut poser des problèmes important lorsque l'intensité de la luminescence est beaucoup plus forte et par conséquent, il est possible de cacher le signal Raman.

Un deuxième spectromètre utilisé est le spectromètre Raman ARAMIS (JOBIN-YVON). Le principe a été décrit dans la partie consacré pour la spectroscopie Raman. Identique que celui pour le spectromètre Raman RENISHAW RM1000, ce dernier mesure à la fois les spectres Raman et luminescence. Pour un spectre Raman, le graphe est donnée en fonction du décalage en cm^{-1} , dans le cas de la luminescence, il est donnée directement en nm. Les mesures de luminescence ont été réalisées avec le laser bleu (excitation continue à 473 nm) avec un objectif X50. Ce spectromètre nous a permis d'enregistrer l'émission de l'ion Eu^{2+} et Eu^{3+} ensemble dans la gamme en longueur d'onde comprise entre 400-900 nm avec des temps d'acquisition égale à 5s. Pour éviter la saturation du signal de luminescence, un filtre a été placé avant un capteur.

Nous avons aussi enregistré des spectres d'émission sous excitation continue avec cette fois une diode LED bleue ayant une longueur d'onde d'excitation égale à 405 nm. La focalisation du laser sur les échantillons n'était pas réalisée sous microscope. Les spectres d'émission enregistrés donnent une émission globale (macro). La fluorescence émise par l'échantillon est collectée par une fibre optique reliée à un monochromateur puis détectée par une caméra ICCD intensifié de marque I-Star (Andor detector).

L'acquisition a été réalisée en faisant les paramètres retard D (Delay) et la largeur de porte temporelle (Gate) en travaillant en mode accumulation et le signal a été enregistré dans la gamme 420-720 nm. Ce dispositif nous a permis d'enregistrer l'émission de l'ion Eu^{2+} dans les verres ainsi que dans les vitrocéramiques.

2.2.4.4.2 Spectroscopie d'affinement de raies de fluorescence

Les spectres de luminescence peuvent avoir des élargissements inhomogènes des bandes d'émission et d'absorption qui est dû aux variations dans les distances TR-O et dans les nombres de coordination exemple dans les matériaux vitreux [15]. La spectroscopie par affinement de raies de fluorescence (FLN : Fluorescence Line Narrowing Spectroscopy) permet de suivre l'évolution des ions luminescent présents dans le matériau. L'évolution de l'environnement de l'ion Eu^{3+} par FLN a été réalisé récemment sur différent matériaux comme les verres [16,17] et aussi dans les vitrocéramiques [18].

La technique de la FLN consiste à exciter de manière sélective et à basse température (77K), dans la bande d'absorption du matériau. Les spectres de luminescence par FLN ont été réalisés avec un laser YAG : Nd^{3+} OPO EXPLA émettant des impulsions nanosecondes (17 ns à une fréquence de 10 Hz) dans l'infrarouge (1063 nm). Le laser YAG est doubleur en fréquence (faisceau vert à 532 nm) et tripleur (faisceau UV à 355 nm). Grâce à un cristal non linéaire de BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), l'OPO est accordable et la longueur d'onde peut varier sur une gamme définie en particulier, dans la bande d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (570-590) de l'ion Eu^{3+} dans notre cas. L'échantillon est placé dans un cryostat azote liquide (77K) et l'émission à partir de l'échantillon est collectée par une fibre optique et envoyée dans un monochromateur qui est couplé à une caméra ICCD (I-Star Andor detector).

2.2.4.5 Coordonnées trichromatiques

La colorimétrie repose sur l'hypothèse que toute couleur peut être représentée par une superposition de trois couleurs primaires, rouge, verte et bleue. Cette hypothèse est fondée sur le fait que l'œil humain possède trois types de récepteurs sensibles aux couleurs, chacun étant spécifique d'une partie du spectre visible. A ces couleurs primaires correspondent trois composantes trichromatiques X (rouge), Y (verte) et Z (bleue), qui se calculent à l'aide des relations suivantes [19].

$$X = k \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot d\lambda, \quad Y = k \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot d\lambda, \quad Z = k \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot d\lambda,$$

- $S(\lambda)$ est la distribution spectrale de puissance du signal lumineux,
- λ_{inf} et λ_{sup} sont les bornes du domaine visible,
- k étant un coefficient de normalisation,
- \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} sont les fonctions colorimétriques représentées sur la figure 2.10 si dessous.

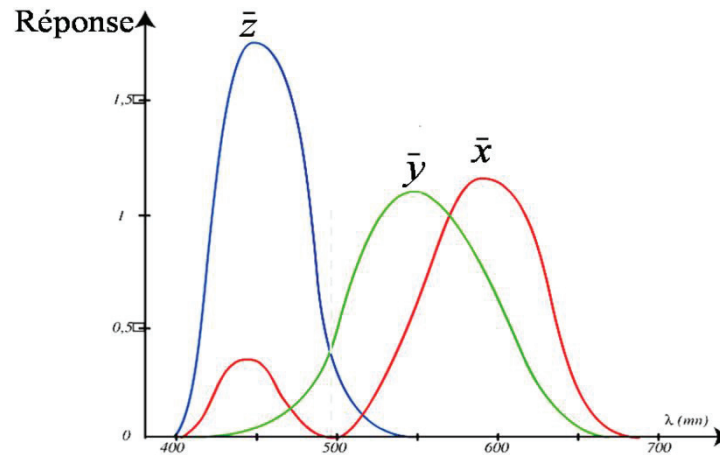


Figure 2.10 : Fonction colorimétrique \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} [20].

Il est possible ainsi de reconstituer toutes les couleurs dans l'espace à trois dimensions X, Y et Z (figure 2.11). Les couleurs visibles occupent dans cet espace un cône à section en forme de « fer à cheval ».

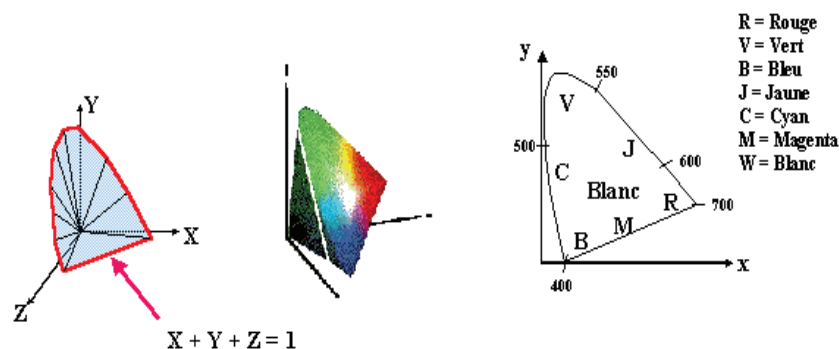


Figure 2.11 : Représentation des couleurs visibles dans l'espace (X, Y, Z) [20].

En fait, il est préférable de travailler dans un plan plutôt que dans l'espace à trois dimensions. Pour cela, les coordonnées trichromatiques x , y et z ont été définies :

$$x = X / (X+Y+Z), \quad y = Y / (X+Y+Z), \quad z = Z / (X+Y+Z)$$

Comme $x + y + z = 1$, il suffit de préciser x et y , par exemple, la coordonnée z étant automatiquement déterminée. Dans le diagramme de chromaticité proposé par la commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931, les coordonnées x et y sont respectivement, portées en abscisse.

La **figure 2.12** présente la position d'une lumière blanche dans le diagramme de chromaticité.

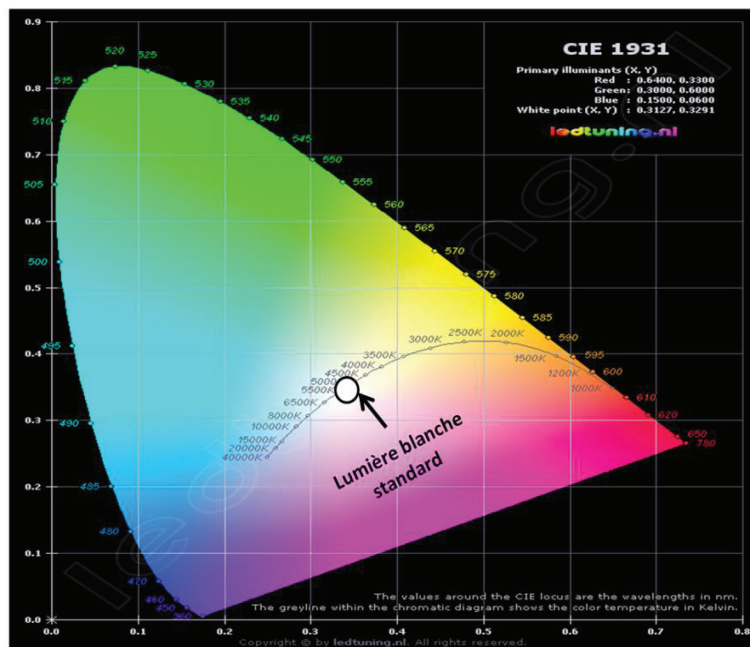


Figure 2.12 : Position des coordonnées trichromatiques d'une lumière blanche standard dans un diagramme de chromaticité.

Pour avoir un bon matériau luminescent dans le blanc pour application LED, il faut que ces points couleurs (x , y) soit égale au proche aux coordonnées trichromatique caractéristique de la lumière blanche standard ($x= 0,333$, $y= 0,333$) [21].

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] C.V. Raman and K.S. Krishnan. *A New Class of Spectra due to Secondary Radiation. Part I.*, Indian Journal of Physic 2 (1928) 399-419.
- [2] A. Céreyon, *Amplification Raman et nanostructures*, Thèse de doctorat, Lyon, France (2008).
- [3] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot. *Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy*, Chem. Geol. 229 (2006) 173-185.
- [4] G. Panczer, D. De Ligny, C. Mendoza, M. Gaft, A.M.S. Guillaume, X. Wang. *Raman and fluorescence*, EMU Notes in Mineralogy. 12 (2012) 1-22 Chapter 2.
- [5] H.A. Bethe. *Splitting of Terms in Crystals*, Annalen der Physick 3 (1929) 133-206.
- [6] G. Racah. *Theory of Complex Spectra. I*, Physical Review 61 (1942) 186-197.
- [7] G. Racah. *Theory of complex Spectra. II*, Physical Review 62 (1942) 438-462.
- [8] G. Rach. *Theory of complex Spectra. III*, Physical Review 63 (1943) 367-382.
- [9] G. Rach. *Theory of complex Spectra. IV*, Physical Review 76 (1949) 1352-1365.
- [10] R. Saez and P.A. Caro, *Rare Earths*, Editorial Complutense, Madrid, 1998.
- [11] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber. *Multiphonon relaxation of rare-Earth ions in oxide glasses*, Physical Review B 16 (1977) 10-20.
- [12] W. C. Nieuwpoort and G. Blasse. *Linear crystal-field terms and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion*, Solid State Communications 4 (1966) 227-232.
- [13] M. Nogami, T. Yamazaki, and Y. Abe, Fluorescence properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. Journal of Luminescence 78 (1998) 63-68.
- [14] K. K. Mahato, S. B. Rai and A. Rai. *Optical studies of Eu^{3+} doped oxyfluoroborate glass*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60 (2004) 979-985.
- [15] S. Todoroki, K. Hirao and N. Soga. *Origin of inhomogeneous line width of Eu^{3+} fluorescence in several oxide glasses*, Journal of Applied Physics 72 (1992) 5853-5860.
- [16] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C.K. Jayasankar and V.Lavin. *Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu^{3+} doped lead borate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 929-935.

- [17] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, B. Champagnon. *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*, Journal of Nuclear Material 362 (2007) 480-484.
- [18] J. A.Capobianco, T. F. Belliveau, G. Lord, D. J. Simkin, J. Tait and P. J. Hayward. *Laser-excited site-selective spectroscopy of Eu^{3+} in sphene (CaTiSiO_6) and glasses and glass ceramics of the sodium-calcium-aluminum titanosilicate system*, Physical Review B 34 (1986) 4204-4212.
- [19] S. Shionoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press (1998)187-194.
- [20] www.rennes.supelec.fr.
- [21] C. Shen, C. Zhong, Q. Hou and K. Li. *White LED based on $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor and CdS/ZnS quantum dots*, Journal of Physics: Conference Series 276 (2011) 012184-012187.

Chapitre 3 : Caractérisation et étude des propriétés de luminescences des verres aluminosilicatés de calcium dopés à l'euporium

Dans ce chapitre, une description est réalisée sur les verres en faisant une superposition des compositions étudiées sur le diagramme ternaire de phases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Cette étape est nécessaire afin d'avoir une idée sur les phases pouvant être cristallisées dans nos systèmes de verres. Le dénombrement des modes de vibration dans les verres a été réalisé par la spectroscopie de diffusion Raman ainsi une comparaison des différents verres a été menée afin de suivre l'effet de variation de la teneur en silice. Les propriétés de luminescence de l'euporium dans les verres ont été étudiées par enregistrement des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation, la mesure des déclin de luminescence de l'euporium et la mesure des coordonnées trichromatiques.

3.1 Positionnement des compositions des verres dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

La composition des verres CAS (34,50) et LSCAS (**Tableau 2.1**) peut être interprétée comme celle d'un verre alumino-silicaté de calcium dans lequel a été rajouté une faible quantité de magnésium (4% en masse de MgO). Afin de mieux comprendre le comportement à la dévitrification de nos verres, un aperçu sur le rôle que peut jouer chaque oxyde intervenant dans nos compositions sera donné. Les oxydes de silicium et d'aluminium jouent le rôle de formateurs de réseau en présence de compensateur de charge comme les ions alcalino-terreux pour l'aluminium. La dureté du verre dépend étroitement de la teneur en silice.

La présence d'oxyde de calcium appelé stabilisant dans le verre est primordiale. En effet, son introduction provoque la rupture d'une liaison Si-O (ou Al-O). L'oxyde de calcium va jouer le rôle d'un compensateur de charge, en particulier pour l'aluminium qui adopte dans les verres alumino-silicatés la coordinance 4 [1]. L'oxyde de magnésium MgO , appelé fondant, son introduction dans les verres avec une faible quantité provoque un abaissement de la température de fusion et augmente la résistance aux agents chimiques.

Les vitrocéramiques obtenues après la dévitrification des verres doivent essentiellement faire intervenir la cristallisation des oxydes majoritaires du réseau vitreux, à savoir SiO_2 , Al_2O_3 et CaO par contre, la présence de MgO à faible quantité peut intervenir dans les phases cristallisées ainsi la substitution de l'aluminium par magnésium dans les tétraèdres $(\text{AlO}_4)^-$ est possible [2]. Afin de mieux appréhender le processus de cristallisation dans nos verres et avoir une idée sur les phases pouvant être cristallisées, nous avons positionné nos compositions des verres dans le diagramme ternaire de phases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [3].

La **figure 3.1** présente les compositions des verres CAS (34, 50) et LSCAS dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La composition du verre CAS34 est située dans le domaine de cristallisation de la phase gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ et proche de la frontière du domaine de cristallisation de la phase anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

La composition du verre CAS50 est située dans le domaine de la phase anorthite et proche de la frontière entre la pseudo-wollastonite CaSiO_3 et la gehlénite.

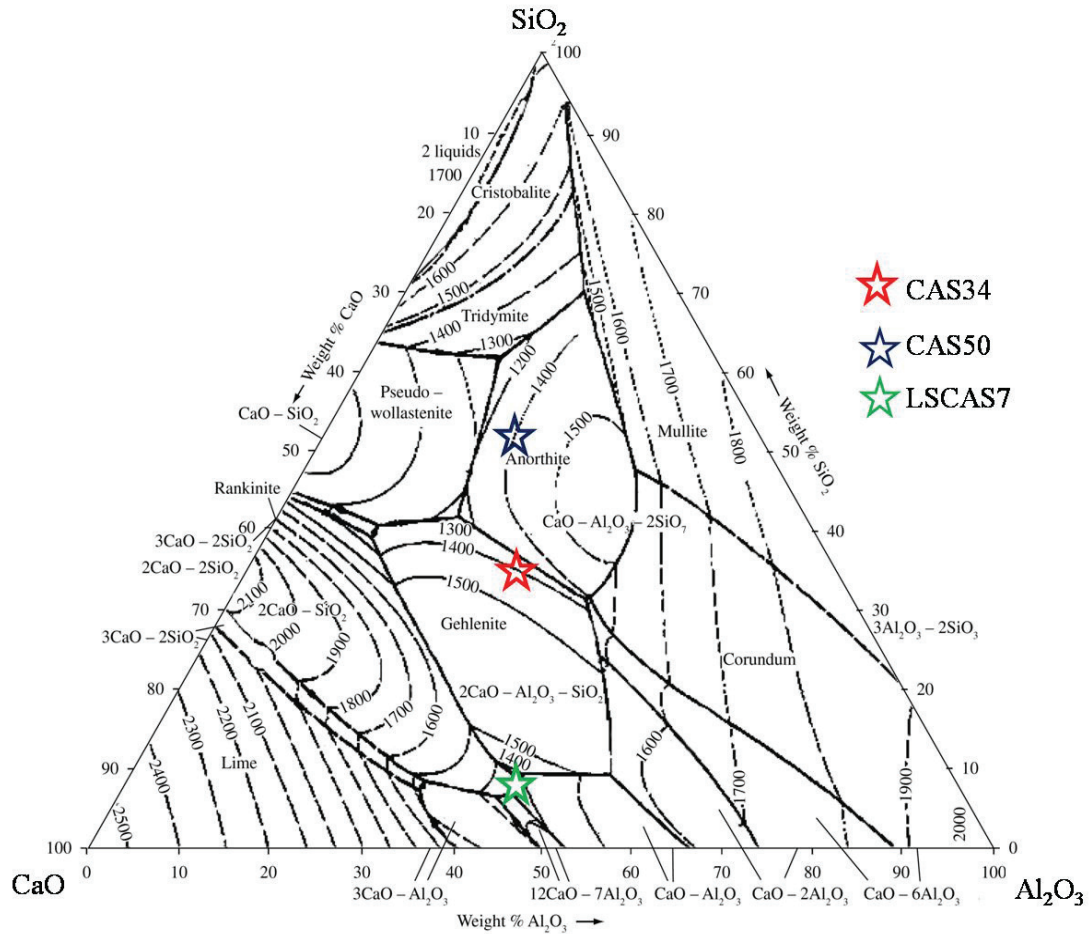


Figure 3.1 : Position des compositions des verres CAS34, CAS50 et LSCAS dans le système ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂.

La composition du verre LSCAS est située dans le domaine riche en Al₂O₃ et CaO (domaine alumino-calcique). Pour cette composition, il est possible de cristalliser une vitrocéramique non silicatée. Cette observation montre bien que les processus de cristallisation dans les verres devraient être différents. On peut s'attendre à la cristallisation d'au moins d'une seule phase, en particulier, dans les verres CAS34 et CAS50.

D'une manière générale, dans les verres alumino-silicatés de calcium, les phénomènes de dévitrification conduisent de façon prédominante à une cristallisation à partir de la surface [4,5] et restent ainsi difficiles à cristalliser en profondeur. Pour cristalliser dans la masse, il faut que les compositions des verres contiennent des agents nucléants comme l'oxyde de titane TiO₂ [6], ce qui n'est pas le cas pour nos systèmes ainsi étudiés.

3.2 Caractérisation des verres par spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique efficace dans l'étude des vibrations au sein des verres et en particulier dans les verres alumino-silicatés de calcium. Elle fournit des informations sur les oxygènes liés aux tétraèdres et par conséquent sur le nombre d'oxygènes non pontants. Cette partie s'intéresse à l'étude des modes de vibrations dans les verres alumino-silicatés de calcium avant recuit. Une présentation détaillée sera donnée pour l'échantillon CAS34 et par la suite une comparaison des trois verres sera présentée afin de suivre l'évolution des bandes de vibration en fonction de la variation de la teneur en silice.

3.2.1 Verre CAS34

Le spectre de diffusion Raman du verre CAS34 (**Figure 3.2**) a été enregistré en utilisant le spectromètre ARAMIS, sous excitation de longueur d'onde 633 nm, avec un temps d'acquisition de 60 s (accumulé 3 fois pour réduire le bruit du signal). Le spectre est ensuite normalisé en aire après une correction de la ligne de base.

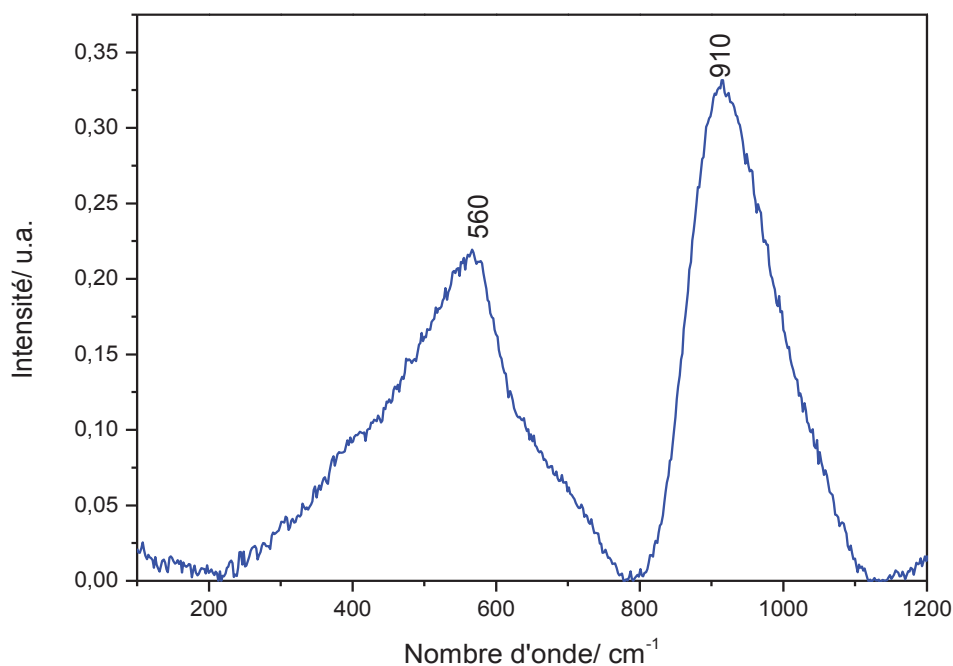


Figure 3.2 : Spectre de diffusion Raman du verre CAS34.

Le spectre Raman du verre CAS43 présente deux bandes de vibrations larges dans le domaine $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ situées à 560 cm^{-1} et 910 cm^{-1} . En générale, dans les spectres Raman des verres alumino silicatés de calcium, les bandes observées dans la zone basse fréquence sont attribués aux modes de vibration d'élongation des liaisons T-O-T (T= Si ou Al) [7-9].

Ces bandes s'observent en générale vers 490 cm^{-1} et 560 cm^{-1} et correspondent, respectivement, aux modes de vibration des liaisons Si-O-Al et Al-O-Al.

Dans la zone de haute fréquence, la bande large située entre $850\text{ et }1200\text{ cm}^{-1}$ est associée aux modes d'élongation de la liaison T-O des espèces Q^n . Dans les verres alumino-silicatés de calcium, les vibrations d'élongation T-O conservent un caractère prédominant Si-O, l'introduction d'aluminium ne faisant que déplacer faiblement les fréquences de vibration de ces unités. Ces bandes d'élongation situées vers $1200, 1100, 950, 900\text{ et }850\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées, respectivement, aux unités $Q^4, Q^3, Q^2, Q^1\text{ et }Q^0$ [9]. Ces espèces Q^n sont définies comme des tétraèdres SiO_4 constitués de n (n= 0, 1, 2, 3,4) oxygènes pontants.

Par conséquent, les bandes de vibration situées à $560\text{ et }910\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées, respectivement, aux modes d'élongation des liaisons Al-O-Al et aux modes d'élongation symétrique de la liaison Si-O (Q^1).

3.2.2 Comparaison des verres

La **figure 3.3** présente les spectres de diffusion Raman des verres CAS34, CAS50 et LSCAS obtenus dans les mêmes conditions que celles du verre CAS 34. Pour une comparaison, les spectres ont été normalisés au maximum d'intensité. L'attribution des bandes de vibration est donnée dans le **tableau 3.1**.

Tous les spectres présentent les modes de vibrations d'élongation des liaisons Al-O-Al (entre $520\text{ et }560\text{ cm}^{-1}$) et les modes de vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O dans les unités Q^n des tétraèdres SiO_4 caractéristiques des verres alumino-silicatés de calcium.

La différence a été observée dans le verre LSCAS, en effet, dans ce type de verre (à faible teneur en silice), le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est plus faible par rapport à celui des verres CAS. Le spectre Raman du verre LSCAS présente une bande de vibration située à 750 cm^{-1} qui n'apparaît pas dans les verres CAS50 et CAS50. Cette bande est attribuée aux modes d'élongation symétrique de la liaison Al-O des unités $Q^2\text{ et }Q^3$ des tétraèdres (AlO_4) [9].

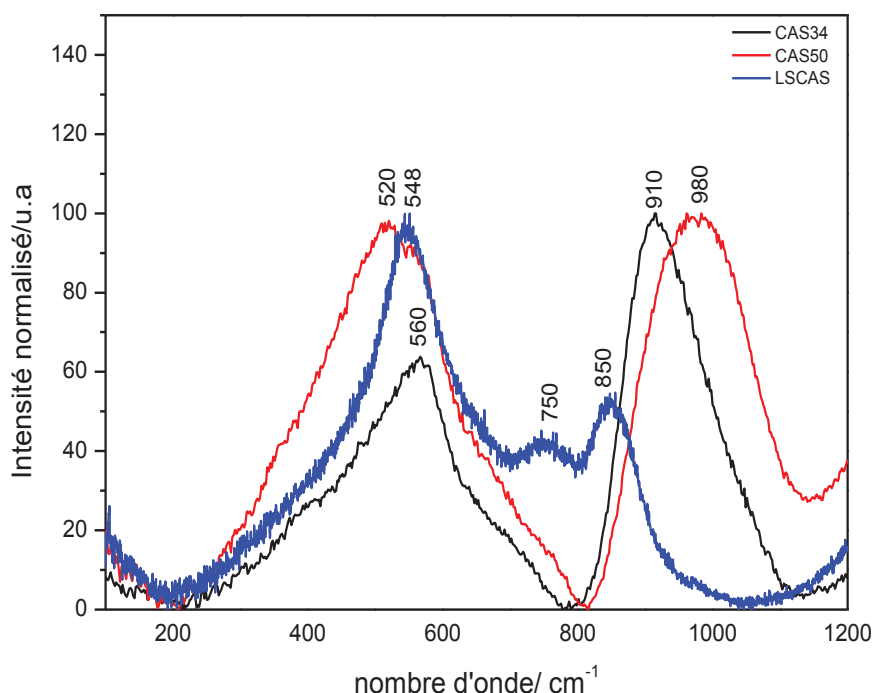


Figure 3.3 : Spectres de diffusion Raman des verres CAS34, CAS50 et LSACS.

L'influence de la teneur en silice dans les verres a été marquée dans la région à haute fréquence. Rappelons que dans cette région, les bandes observées à forte teneur en silice ont un caractère prédominant de Si-O qui s'étend dans les groupes tétraédriques avec divers nombres d'oxygène non pontant avec de l'aluminium ayant un effet légèrement perturbateur [9,10]. L'observation à haute fréquence montre que, le maximum de la bande associé aux unités Q^n des tétraèdres SiO_4 décroît lorsque la teneur en silice diminue (980 cm^{-1} pour CAS50, 910 cm^{-1} pour CAS34 et 850 cm^{-1} pour LSACS). Ceci traduit bien le fait que le nombre des unités totalement polymérisées des tétraèdres SiO_4 diminue avec une augmentation du nombre d'oxygène non pontant par rapport aux tétraèdres qui interagissent avec les ions Al^{3+} (modificateur du réseau). Ainsi, on peut attribuer ces bandes aux unités $Q^0(4Al)$ (totalement dépolymérisé), $Q^1(3Al)$ (dépolymérisé avec 3 oxygènes non pontants) et $Q^2(2Al)$ (dépolymérisé avec 2 oxygènes non pontants), respectivement, pour les verres LSACS, CAS34 et CAS50.

Dans la zone de basse fréquence, la bande d'élongation Al-O-Al a un caractère prédominant dans les verres alumino-silicatés de calcium. La bande d'élongation Si-O-Al (à 490 cm^{-1}) n'est pas observé dans nos échantillons vitreux. L'observation dans cette zone montre que, lorsque la teneur en SiO_2 augmente, le maximum de la bande décroît (centré à 520 cm^{-1} pour CAS50). Ceci reflète bien que, plus la teneur en Al_2O_3 augmente, plus les ions Al^{3+} ont tendance à remplacer les ions Si^{4+} dans les tétraèdres, plus le nombre de liaison Al-O augmente. Il y a de plus en plus de liaison Al-O-Al d'où l'existence de la bande d'élongation Al-O-Al à des fréquences plus élevées pour le CAS 34 et LSCAS.

Tableau 3.1 : Attribution des bandes observées dans les spectres de diffusion Raman des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

| LSCAS | | CAS34 | | CAS50 | |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
| Position/ cm^{-1} | Attribution | Position/ cm^{-1} | Attribution | Position/ cm^{-1} | Attribution |
| 548 | Al-O-Al | 560 | Al-O-Al | 520 | Al-O-Al |
| 750 | Al-O (Q^2 , Q^3) | - | - | - | - |
| 850 | Si-O (Q^0) | 910 | Si-O (Q^1) | 980 | Si-O (Q^2) |

3.3 Propriétés de luminescence des verres dopés à l'euporium

Les propriétés de luminescence de l'euporium dans les verres CAS34, CAS50 et LSCAS ont été étudiées. Rappelons que la teneur en Eu_2O_3 est de 1% en masse et que la préparation des verres a été réalisée sous vide.

Cette étude consiste d'abord à enregistrer des spectres d'émission sous différentes longueurs d'ondes d'excitation. Pour l'ion Eu^{3+} , nous avons réalisé des mesures des spectres d'émission sous excitation sélective à basse température afin d'étudier son environnement local. Des mesures de déclin de luminescence ont été réalisées afin de déterminer les durées de vies des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} dans les verres.

3.3.1 Luminescence de l'euporium trivalent (Eu^{3+})

3.3.1.1 Emission sous excitation non sélective

La **figure 3.4** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les verres CAS34, CAS50 et LSCAS. L'excitation a été réalisée à 532 nm à température ambiante. Tous les spectres ont été normalisés au maximum d'intensité. Sur les spectres sont représentées les transitions $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Eu^{3+} associés aux premières transitions issues du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux de multiplet fondamental $^7\text{F}_J$ ($J = 0$ à 4) dont les maximums d'intensité sont respectivement positionnés à 578, 593, 613, 654 et 703 nm.

La transition $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (à 554 nm) n'est pas observée pour cette excitation. Ces transitions issues du niveau $^5\text{D}_1$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$ sont très peu probables dans les verres silicatés en raison de la relaxation non radiative du niveau $^5\text{D}_1$ vers le niveau $^5\text{D}_0$ [11]. Le pic à 613 nm assigné à la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est plus intense que celui de la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ à 593 nm. La transition dipolaire électrique apparaît lorsque les ions Eu^{3+} occupent un site non centrosymétrique, alors que la transition dipolaire magnétique semble due à la fois aux sites centrosymétriques et non centrosymétriques [12].

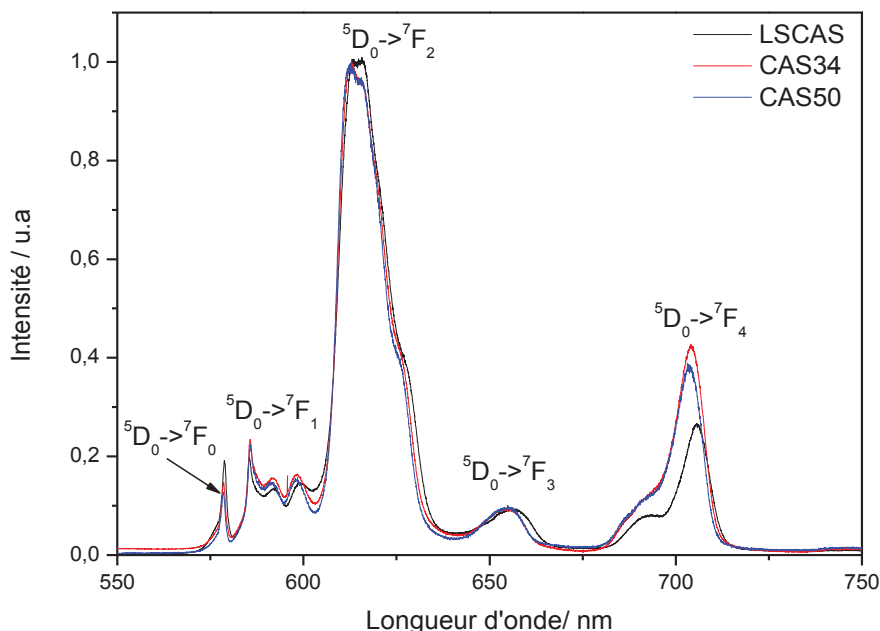


Figure 3.4 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante.

Le degré de distorsion des environnements est déterminé en calculant le rapport d'asymétrie R, rapport entre les intensités des deux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ qui est donné par cette équation :

$$R = \frac{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}{^5D_0 \rightarrow ^7F_1}$$

La transition dipolaire électrique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) forcée par le champ cristallin, implique une plus grande sensibilité aux charges environnantes et a tendance à être plus intense dans les sites non symétriques alors que, la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est d'intensité quasi-indépendante de l'environnement.

Le rapport R est une bonne mesure de la symétrie de l'environnement de l'ion terre rare. Ce dernier, augmente lorsque l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ croît c'est-à-dire lorsque la symétrie du site diminue [13].

Le rapport d'asymétrie R est égal à 6.3, 5.64 et 6.03, respectivement, pour LSCAS, CAS34 et CAS50. Il n'y a pas une évolution remarquée pour le rapport R en fonction de la teneur en SiO_2 dans les verres. Il est à remarquer qu'il est un peu plus élevé que celui attendu dans des verres silicatés (R entre 3 et 4) [13, 14], ce qui confirme bien que la symétrie des environnements locaux autour des ions euporium est basse.

Autre information structurale pour l'ion Eu^{3+} est donnée par la transition non dégénérée $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. En effet, le nombre de raies de cette transition donne le nombre de sites occupés par l'ion Eu^{3+} .

La **figure 3.5** présente un zoom dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dans les verres. Le maximum d'émission se situe à 578,5 nm pour le verre CAS34 et CAS50 et légèrement décalé pour le verre LSCAS (à 578,7 nm). L'élargissement observé dans ce domaine dans les trois verres indique bien la présence de l'ion Eu^{3+} avec une distribution des sites. Il est à noter une augmentation de l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ avec la diminution de la teneur en SiO_2 , ce qui confirme que l'euporium Eu^{3+} existe à quantité plus élevée dans les verres LSCAS. La largeur à mi-hauteur de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dans les trois verres est égale 50,7 cm^{-1} pour LSCAS, 53,8 cm^{-1} pour CAS34 et 53,85 cm^{-1} pour CAS50.

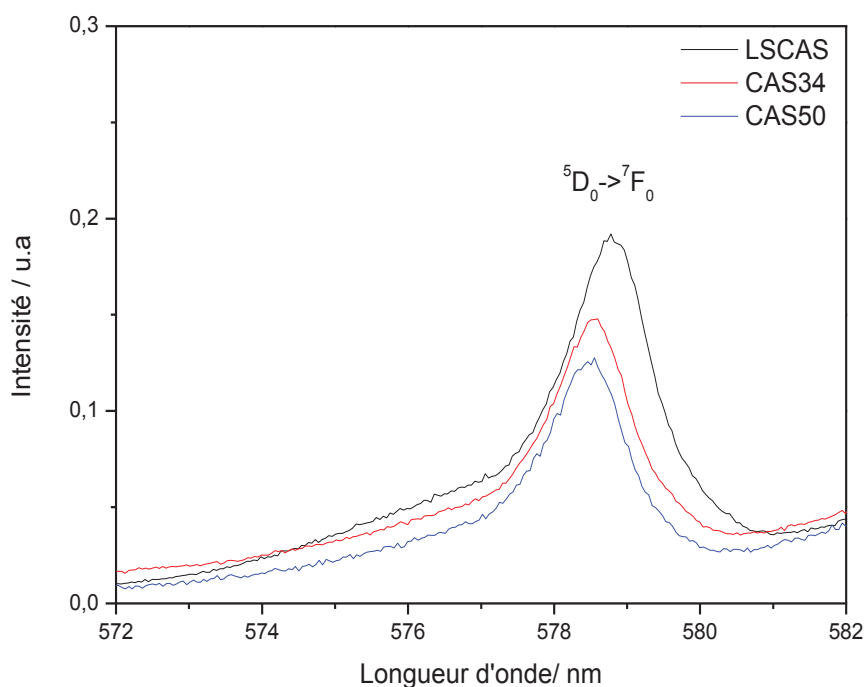


Figure 3.5 : Zoom dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

La légère variation de la largeur à mi-hauteur entre les différents verres peut être expliquée par la différence de leur composition chimique. Il a été montré que plus le verre est dépolymérisé, plus la distribution des environnements locaux autour de l'ion Eu^{3+} devient étroite [15]. La largeur à mi-hauteur est plus faible quand la dépolymérisation augmente. Par conséquent, il est déduit que le verre LSCAS est le plus dépolymérisé.

La supposition de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la dépolymérisation du verre est bien en accord avec les résultats de la spectroscopie de diffusion Raman.

3.3.1.2 Emission sous excitation sélective dans le niveau 5D_0

L'élargissement des bandes dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (**Figure 3.5**) est caractéristique de la présence de plusieurs sites occupés par l' Eu^{3+} dans les verres. Pour sonder les sites de l'ion Eu^{3+} , nous avons utilisé un laser pour exciter autour de la raie d'absorption $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ et à chaque longueur d'onde d'excitation correspond la réponse d'un

site donné. Les **figures 3.6** et **3.7** donnent les spectres d'affinement de raies de luminescence de l'ion Eu^{3+} , respectivement, dans les verres CAS34 et CAS50.

L'enregistrement a été réalisé à basse température (77 K) à différentes longueurs d'onde d'excitation entre 573 et 580 nm. Pour des raisons de clarté tous les spectres ont été normalisés selon l'intensité maximale de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ car cette dernière est moins sensible aux charges entourant les ions Eu^{3+} .

Dans les deux figures, il est à remarquer le décalage en fréquence du sous niveau Stark le plus bas en énergie (sur le spectre d'émission, la valeur de l'énergie correspond à la différence entre les niveaux $^5\text{D}_0$ et $^7\text{F}_j$. En énergie absolue, le niveau énergétique le plus bas est donc celui qui a la plus petite longueur d'onde) de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Ce décalage est lié à une augmentation de l'amplitude du champ cristallin lors de la diminution de la longueur d'onde d'excitation.

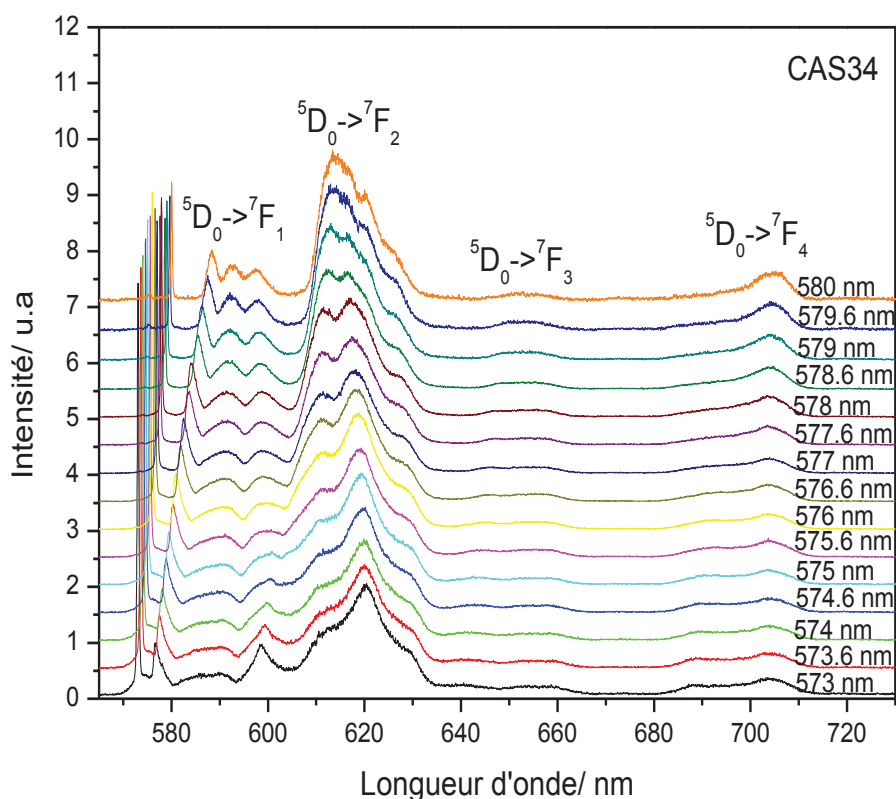


Figure 3.6 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K.

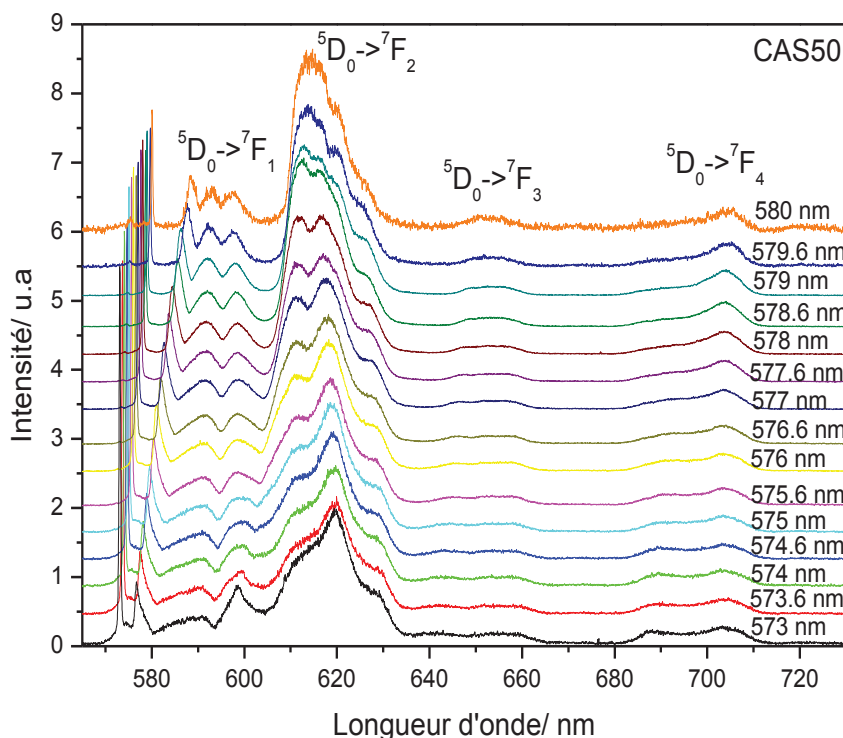


Figure 3.7 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K.

On peut remarquer que dans les deux verres, l'effet d'affinement de raies est bien évident dans le domaine de longueurs d'onde d'excitation compris entre 575 et 580 nm. En effet, en dehors de ce domaine (inférieur à 575 nm), nous observons que les trois composantes Stark de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ne sont pas discernables alors que pour des excitations supérieures (575-580 nm) elles deviennent plus symétriques. On peut souligner aussi que pour les deux verres, les bandes de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ changent de forme avec inversion de bandes (plus que 2 composantes résolues dont l'éclatement diminue quand la longueur d'onde d'excitation augmente) quand la longueur d'onde d'excitation augmente. Ces observations (dans les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$) reflètent la présence de plus qu'un environnement pour l'ion Eu^{3+} dans les verres.

Pour déterminer les positions des différentes composantes de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, la méthode généralement employée est l'ajustement (déconvolution) des raies en une somme de gaussiennes.

L'attribution de six composantes (six gaussiennes) à l'existence de plus qu'un environnement d' Eu^{3+} est assez discutée [16]. Cependant, cette déconvolution par six composantes s'avère délicate car l'augmentation du nombre de gaussiennes augmente le nombre de variables d'ajustement ce qui réduit la validité de l'approximation. Pour cela, la forme symétrique de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (moins symétrique à des excitations inférieures à 575 nm), a permis d'ajuster cette transition par 3 gaussiennes dans tous les spectres des deux verres.

La **figure 3.8** présente le résultat d'un exemple de la déconvolution de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34. Le spectre d'émission est obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 578 nm à 77 K. Les 3 composantes Stark sont notées ϵ_0 (sous-niveau de plus basse énergie), ϵ_- et ϵ_+ (sous-niveaux de plus haute énergie).

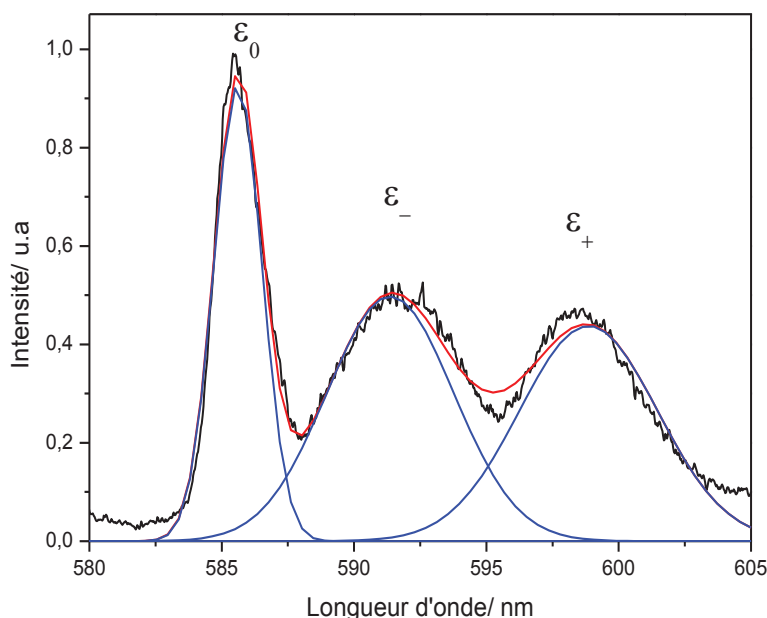


Figure 3.8 : Déconvolution des raies de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 (excitation à 578 nm à 77 K). La courbe expérimentale est représentée en trait noir, le résultat de la déconvolution en trait rouge et les différentes contributions en trait bleu.

Les **figures 3.9** et **3.10** représentent l'évolution des sous-niveaux Stark de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation, respectivement, dans les verres CAS34 et CAS50. Les positions énergétiques des sous-niveaux ont été obtenues à partir des déconvolutions des spectres d'émission de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dans chaque verre.

Dans les deux verres, l'écart entre les composantes du niveau 7F_1 augmente pour les énergies d'excitations élevées dans la zone intermédiaire 573-580 nm. Pour des énergies faibles, l'écart devient moins faible.

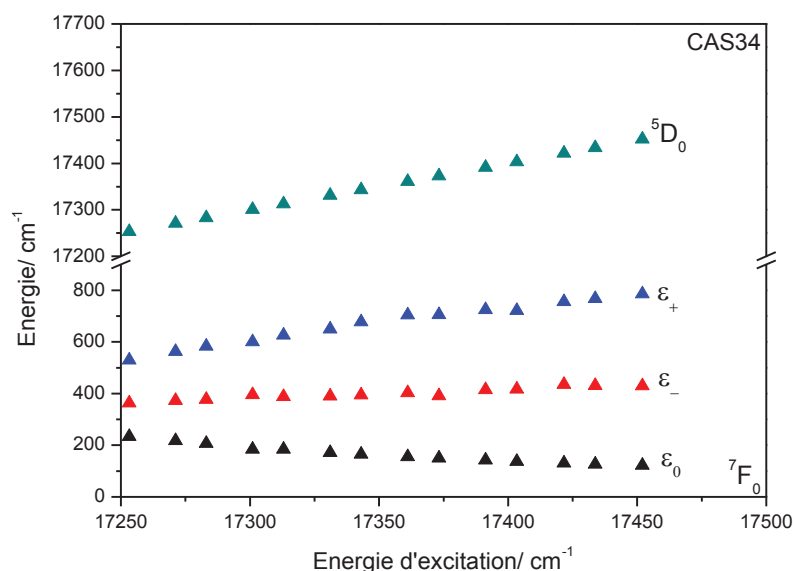


Figure 3.9 : Evolution des sous niveaux Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 en fonction de l'énergie d'excitation à 77 K.

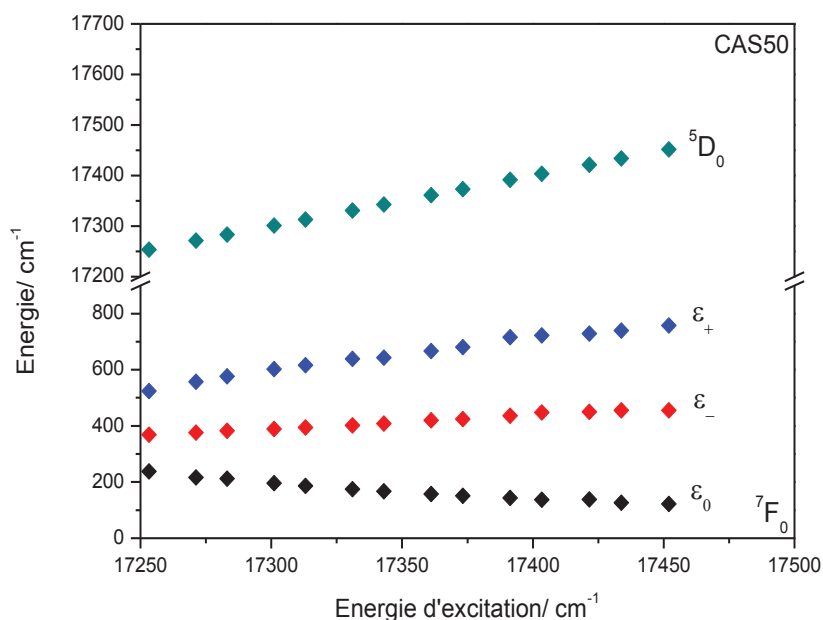


Figure 3.10 : Evolution des sous niveaux Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 en fonction de l'énergie d'excitation à 77 K.

Cette variation reflète la variation du champ cristallin qui décroît quand la longueur d'onde d'excitation augmente. En conclusion, la variation des sous niveaux Stark et la variation de l'écart de ces sous niveaux de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ confirme la distribution de l'ion Eu^{3+} dans un environnement multi-site.

3.3.1.3 Déclin de luminescence

Il est important d'étudier le processus de la cinétique de la luminescence de l'ion Eu^{3+} . Pour cela, des mesures de durée de vie du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ont été réalisées dans chaque verre.

Les figures 3.11, 3.12 et 3.13 présentent les profils de déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} à température ambiante (300 K) et à basse température 77 K, respectivement dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50. L'enregistrement a été réalisé en excitant à $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ et en observant sur la raie la plus intense de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{obs}} = 613 \text{ nm}$).

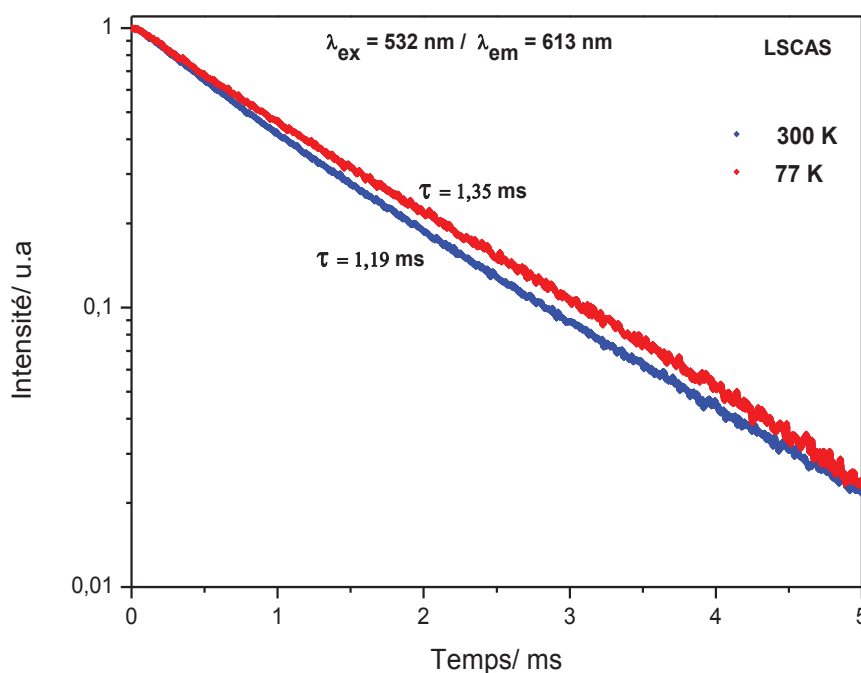


Figure 3.11 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 613 \text{ nm}$) dans le verre CAS34 à 300 K et à 77 K.

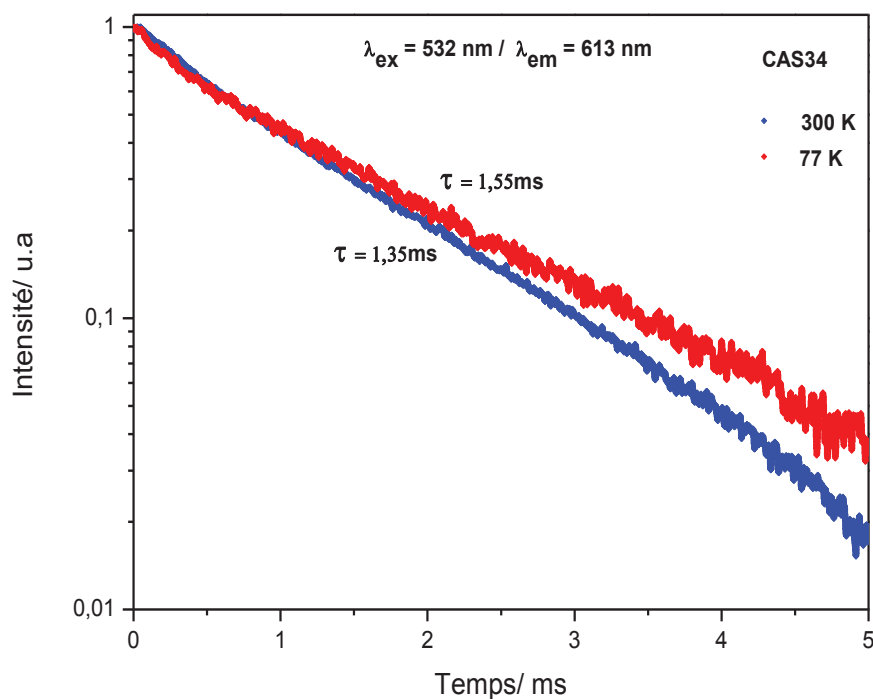


Figure 3.12 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 613 \text{ nm}$) dans le verre CAS34 à 300 K et à 77 K.

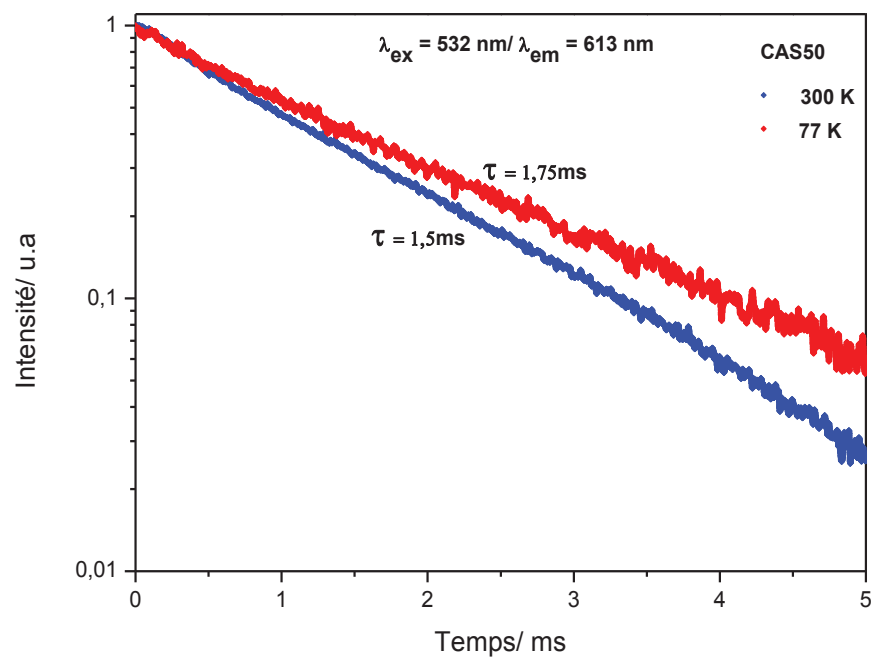


Figure 3.13 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 613 \text{ nm}$) dans le verre CAS50 à 300 K et à 77 K.

Les profils du déclin de luminescence tracés sur une échelle semi-logarithmique sont tous exponentiels, ainsi l'intensité de luminescence peut suivre une loi exponentielle en fonction du temps traduite par la relation suivante

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

$I(t)$: Intensité à l'instant t .

I_0 : Intensité à $t=0$, (la fin de l'excitation est prise comme origine du temps).

τ : Durée de vie de l'état émetteur.

Les durées de vie calculées sont données dans le **tableau 3.2**. Les observations montrent une légère variation de la durée de vie du niveau 5D_0 dans les verres CAS34 et CAS50, que ce soit à température ambiante ou à 77 K. Le caractère exponentiel des profils des déclins peut être lié à l'homogénéité de l'environnement de l'ion Eu^{3+} au sein des verres. L'hypothèse de la présence de plus qu'un site pour l'ion Eu^{3+} reste encore envisageable si nous admettons que l'ion Eu^{3+} occupe des sites identiques dans un environnement homogène dans les verres d'où la présence d'une seule décroissance exponentielle. Le caractère exponentiel du déclin de l'ion Eu^{3+} a été trouvé dans d'autres des verres alumino-silicatés de calcium de composition proche de celle des verres étudiés [17].

En comparant les durées de vie à température ambiante et à 77 K, nous remarquons que le déclin est plus lent à basse température. La durée de vie du niveau 5D_0 varie de 1,19 à 1,35 ms (respectivement à température ambiante et à 77K) dans le verre CAS34, de 1,35 à 1,55 ms dans le verre CAS50 et de 1,5 à 1,75 ms dans le LSCAS. Ceci est expliqué par le fait que l'interaction phononique est plus importante à température ambiante.

Tableau 3.2 : Durées de vie τ du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 ($\lambda_{ex} = 532$ nm, $\lambda_{obs} = 613$).

| Verre | τ (300 K) / ms | τ (77 K) / ms |
|-------|---------------------|--------------------|
| LSCAS | 1,19 | 1,35 |
| CAS34 | 1,35 | 1,55 |
| CAS50 | 1,5 | 1,75 |

3.3.2 Luminescence de l'euporium divalent (Eu^{2+})

3.3.2.1 Emission sous excitation à 473 nm

La **figure 3.14** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 enregistrés suite à une excitation continue à 473 nm à température ambiante. Les spectres ont été normalisés au maximum d'intensité des bandes d'émission (**figure 3.13.b**).

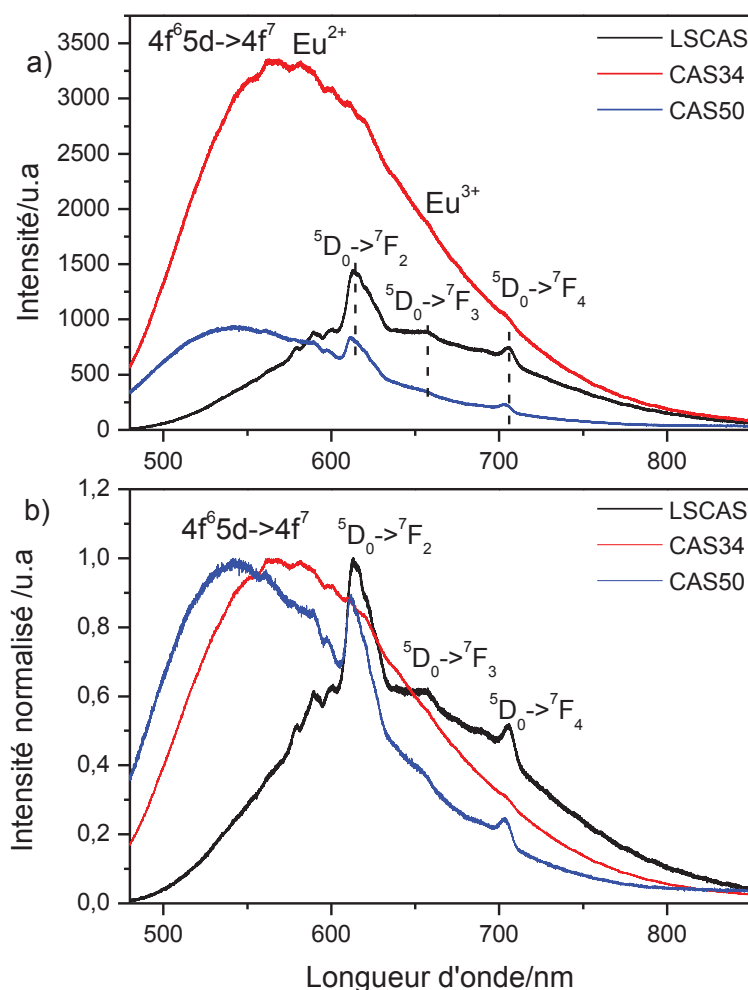


Figure 3.14 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus suite à une excitation continue à 473 nm.
(a) spectres non normalisés, (b) spectres normalisés.

Les spectres d'émission comportent une large bande d'émission dans la région 480-800 nm attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} dominante dans les verres CAS34 et CAS50. En outre, il est possible de noter l'existence de raies fines entre 570 et 750 nm attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2, 3, 4$) de l'ion Eu^{3+} , en particulier dans le verre LSCAS.

L'intensité de la luminescence de l'ion Eu^{3+} diminue avec l'augmentation de la teneur en silice (**Figure 3.14.b**) tandis que la luminescence de l'ion Eu^{2+} se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes (centré à 580 nm pour le verre CAS34 et à 545 nm pour le CAS50) et tend à augmenter jusqu'à ce que la teneur en silice soit égale à 34% (CAS34). La diminution de la luminescence de l'ion Eu^{3+} et l'augmentation initiale de la luminescence de l'ion Eu^{2+} traduit la réduction $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ avec l'ajout de la silice dans la matrice du verre, ce qui est en accord avec des résultats antérieurs [18].

Le déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} vers des longueurs d'onde plus courtes avec l'augmentation de la teneur en silice (centré à 580 nm pour le CAS34 et à 545 nm pour le CAS50) suggère que, la distance entre le niveau e_g de l'orbital "d", et le niveau fondamental $4f^7$ de l'ion Eu^{2+} augmente et résultant ainsi à des émissions à des énergies plus élevées (dans les faibles longueurs d'onde).

Des études récentes ont montré que la variation du rapport d'intensité d'émission des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} ainsi que le déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} sont liés au phénomène de la basicité optique du verre [19, 20]. Le concept de la basicité optique a été défini par Duffy et al. [21] et il est en relation avec la capacité de l'oxygène à donner des charges négatives dans le réseau vitreux. Si la basicité optique est élevée, cela signifie que les ions O^{2-} libres sont pratiquement non influencés par des cations environnants c-à-dire, avec l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants.

Novatski et al. [22] ont montré que la basicité optique augmente avec la diminution de la teneur en silice (formateur du réseau) et l'augmentation de la teneur du modificateur de réseau CaO dans les verres alumino-silicatés de calcium (quand la dépolymérisation augmente). Nous pouvons déduire un classement de nos verres en termes de basicité optique croissante de la manière suivante : CAS50 \rightarrow CAS34 \rightarrow LSCAS.

Wang et al. [20] ont observé que, avec l'augmentation de la basicité optique, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} se déplace à une plus grande longueur d'onde. Il ont attribué ce comportement à l'augmentation de l'intensité de la force du champ cristallin autour de l'ion Eu^{2+} qui se produit avec l'augmentation de la basicité optique ce qui peut expliquer la raison pour laquelle le décalage de la bande d'émission de nos échantillons. Comme l'orbitale "d "

de l'ion Eu^{2+} est fortement affectée par le champ des ligands du verre, la séparation entre les niveaux t_{2g} et e_g dépend directement de l'intensité de cette interaction. Une plus grande séparation entre les deux niveaux d'orbitale "d" suppose un rapprochement du niveau le plus énergétique entre eux avec le niveau fondamental $4f^7$ résultant donc à des émissions à des énergies faibles.

3.3.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm)

La **figure 3.15** présente les spectres d'émission l'ion Eu^{2+} dans les verres CAS34 et CAS50 obtenus suite à une excitation LED continue (405 nm) à température ambiante. Les spectres comportent une large bande d'émission attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} . Suite à cette excitation, il est à noter l'absence des transitions attribuées à l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission.

Il est à remarquer qu'il y a un déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} vers les longueurs d'onde plus courtes (centré à ~ 575 nm pour le LSCAS, à 525 nm pour le CAS34 et à 495 nm pour le CAS50) avec une augmentation de l'intensité quand la teneur en silice augmente. Ce comportement est similaire à celui observé avec l'excitation laser continue à 473 nm.

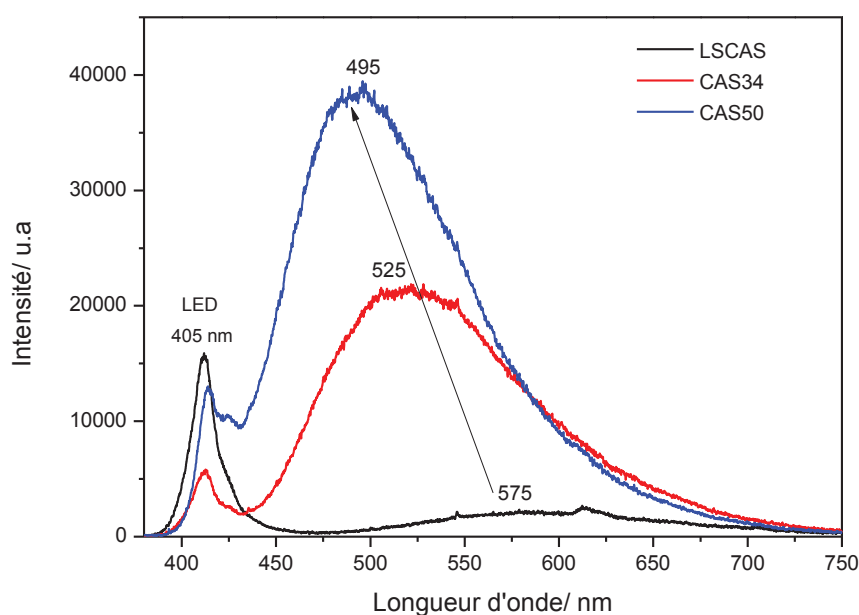


Figure 3.15 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans les verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus suite à une excitation LED (405 nm).

En comparant avec les spectres obtenus à 473 nm, on remarque que la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} dépend de la longueur d'onde d'excitation et elle se déplace vers les courtes longueurs quand on diminue la longueur d'onde d'excitation dans les deux verres. Cette observation montre bien qu'il est possible d'ajuster l'émission de l'ion Eu^{2+} à partir du vert (495 nm) vers le jaune (545 nm) pour le verre CAS50, à partir du vert (525 nm) vers l'orange (580 nm) pour le verre CAS34 et à partir de l'orange (~575 nm) vers l'orange-rouge (~580-600 nm) pour le verre LSCAS, en modifiant l'excitation du l'UV-bleu (405 nm) au bleu (473 nm). Cette observation est caractéristique des verres alumino-silicatés dopés Eu^{2+} [23].

3.3.2.3 Déclin de luminescence

La **figure 3.16** présente les profils du déclin de luminescence dans le verre CAS34 enregistrés suite à une excitation 405 nm en observant à différentes longueurs d'ondes ($\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans la bande de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} à température ambiante.

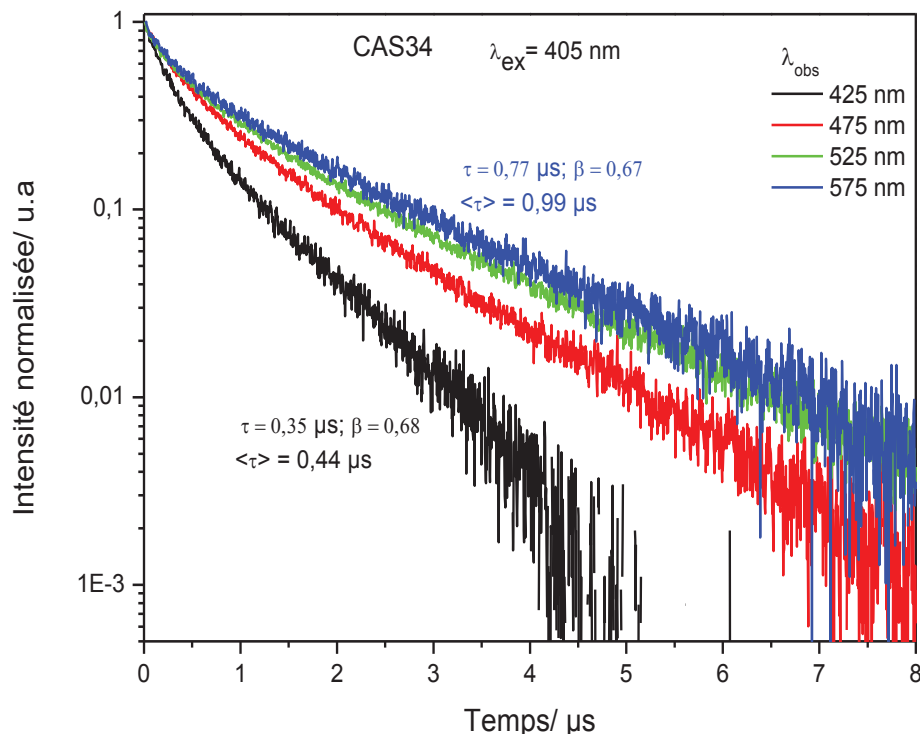


Figure 3.16 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans le verre CAS34 à 300 K.

Les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ne sont pas exponentiels. Le caractère non exponentiel peut être lié à l'existence de multiples sites de l'ion émetteur Eu^{2+} , chacun avec sa propre durée de vie. Généralement, la fonction à double exponentielle peut être appliquée afin d'ajuster de manière satisfaisante ces profils attestant la présence d'au moins deux sites d'émission de l'ion émetteur. Toutefois, dans les dernières années, un certain nombre d'études ont été publiées décrivant la fonction "exponentielle étirée" [24]. Cette fonction est la plus appropriée pour ajuster un profil du déclin lorsqu'il s'agit d'une grande distribution de sites de l'ion émetteur. La fonction "exponentielle étirée" est traduite par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

Où, I_0 est l'intensité à $t = 0$, τ est la durée de vie de l'ion émetteur et β est un facteur d'hétérogénéité.

On peut définir aussi une durée de vie moyenne (ou intégrée) $\langle \tau \rangle$ dérivée de l'équation suivante :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int I(t) dt}{I_0}$$

Les durées de vie, τ calculées à partir de la fonction "exponentielle étirée" ainsi que les durées de vie moyennes $\langle \tau \rangle$ de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 sont présentées dans le **tableau 3.3**. La durée de vie de l'ion Eu^{2+} augmente quand la longueur d'onde d'observation augmente : La durée de vie τ varie de 0,35 ($\beta = 0,68$) à 0,77 μs ($\beta = 0,67$) respectivement pour les observations à 425 et 575 nm. La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ augmente et passe de 0,44 μs pour l'observation à 425 nm à 0,99 μs pour l'observation à 575 nm. La variation de la durée de vie en fonction de la longueur d'onde d'observation confirme bien la distribution de sites de l'ion Eu^{2+} comme l'indique aussi le paramètre β .

La **figure 3.17** présente les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 à température ambiante obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 370, 405, \text{ et } 425 \text{ nm}$) et à $\lambda_{\text{obs}} = 525 \text{ nm}$. On remarque que la durée de vie de l'ion Eu^{2+} est influencée aussi par la variation de la longueur d'onde d'excitation : elle décroît quand la longueur d'onde d'excitation augmente toutefois, l'hétérogénéité est moins visible par la variation de la longueur d'onde d'excitation.

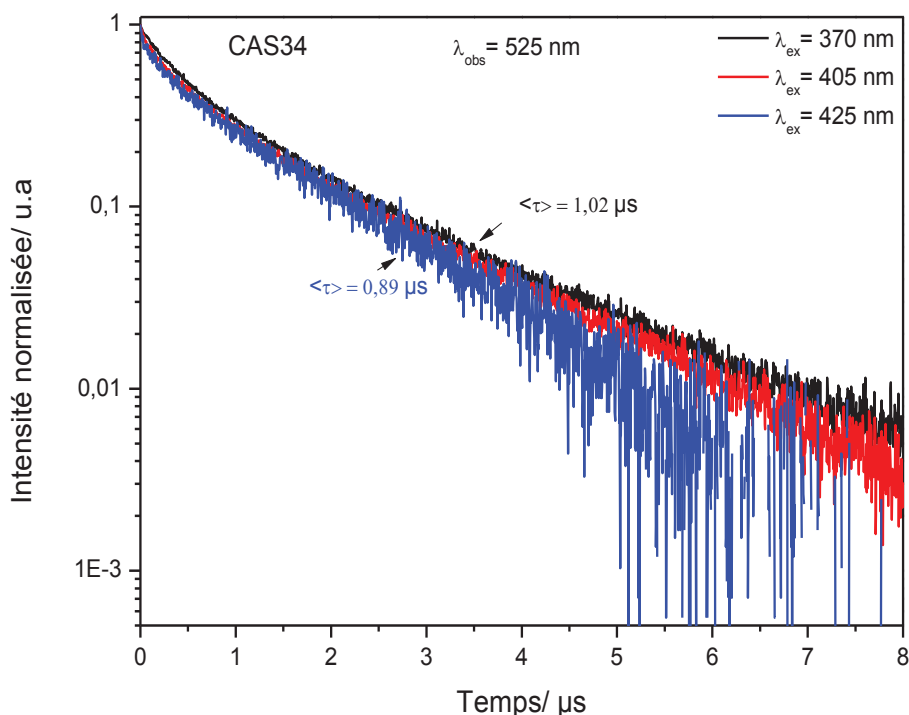


Figure 3.17 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 370, 405$, et 425 nm, $\lambda_{\text{obs}} = 525$ nm) dans le verre CAS34 à 300 K.

La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de l'ion Eu^{2+} calculée est égale à $0,89$; $0,92$ et $1,02$ μs respectivement pour les excitations à 425 , 405 et à 370 nm.

La **figure 3.18** présente les profils du déclin de luminescence dans le verre CAS50 enregistrés suite à une excitation 405 nm et en observant à différentes longueurs d'ondes ($\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans la bande de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} à température ambiante. Les durées de vie, τ calculées à partir de la fonction exponentielle étirée ainsi que les durées de vie moyennes $\langle \tau \rangle$ sont présentées dans le **tableau 3.3**. Les résultats des déclins dans le verre CAS50 sont similaires à ceux observés dans le verre CAS34. La durée de vie augmente au fur et à mesure quand la longueur d'onde d'observation augmente.

La **figure 3.19** présente la variation de la durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm) dans les verres CAS34 et CAS50 en fonction des différentes longueurs d'onde d'observation.

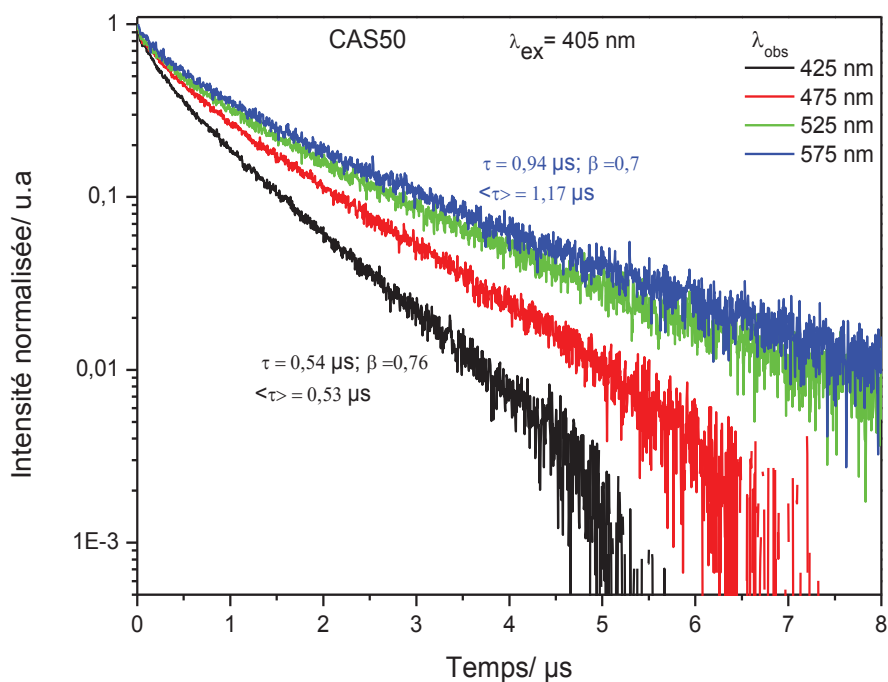


Figure 3.18 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans le verre CAS50 à 300 K.

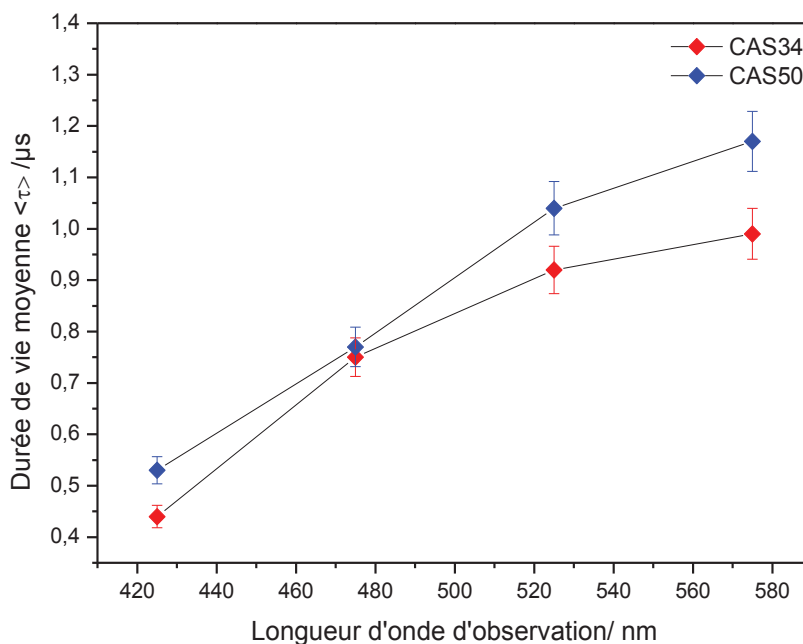


Figure 3.19 : Variation de la durée de vie moyenne de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525$ et 575 nm) dans les verres CAS34 et CAS50 à 300 K.

Nous constatons que, pour la même longueur d'onde d'excitation, la durée de vie moyenne augmente dans les deux verres CAS34 et CAS50 quand la longueur d'onde d'observation augmente. Il est à remarquer aussi une variation significative de la durée de vie moyenne en fonction de la teneur en silice: pour la même longueur d'onde d'observation, la durée de vie $\langle \tau \rangle$ augmente quand la teneur en silice augmente.

Il est à noter aussi que, pour la même longueur d'onde d'observation, le paramètre β est plus élevé dans le verre CAS50 que celui dans le verre CAS34 (**Tableau 3.3**). Cette observation confirme bien que l'ion Eu^{2+} existe dans un environnement plus homogène dans le verre CAS50 que celui dans le verre CAS34.

Tableau 3.3 : Durées de vie τ de l'ion Eu^{2+} dans les verres CAS34 et CAS50 ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 425, 475, 525 \text{ et } 575 \text{ nm}$).

| $\lambda_{\text{obs}} / \text{nm}$ | CAS34 | | | CAS50 | | |
|------------------------------------|----------------------|---------|--------------------------------------|----------------------|---------|--------------------------------------|
| | $\tau / \mu\text{s}$ | β | $\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$ | $\tau / \mu\text{s}$ | β | $\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$ |
| 425 | 0,35 | 0,68 | 0,44 | 0,54 | 0,76 | 0,53 |
| 475 | 0,58 | 0,69 | 0,75 | 0,72 | 0,72 | 0,77 |
| 525 | 0,69 | 0,67 | 0,92 | 0,87 | 0,70 | 1,04 |
| 575 | 0,77 | 0,67 | 0,99 | 0,94 | 0,70 | 1,17 |

3.3.3 Coordonnées trichromatiques

Afin d'avoir une meilleure idée sur la couleur de la luminescence dans les verres, les spectres d'émission obtenus suite aux excitations à 473 nm et LED (405 nm) ont été déconvolués en utilisant les trois couleurs de la fonction colorimétrique établie par la commission internationale de l'éclairage CIE. Les **figures 3.20** et **3.21** présentent la superposition des coordonnées trichromatiques (x ; y) des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 respectivement pour les excitations à 473 nm et LED (405 nm). Les valeurs (x ; y) calculées sont données dans le **tableau 3.4**.

Suite à l'excitation à 473 nm, la couleur est influencée par le rapport d'intensité d'émission des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} . Les coordonnées (x ; y) correspondent à une couleur orangée pour le verre LSCAS. Cette coloration est liée à la forte intensité de l'ion Eu^{3+} (transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dominante par rapport à la transition $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7$ de l'ion Eu^{2+}).

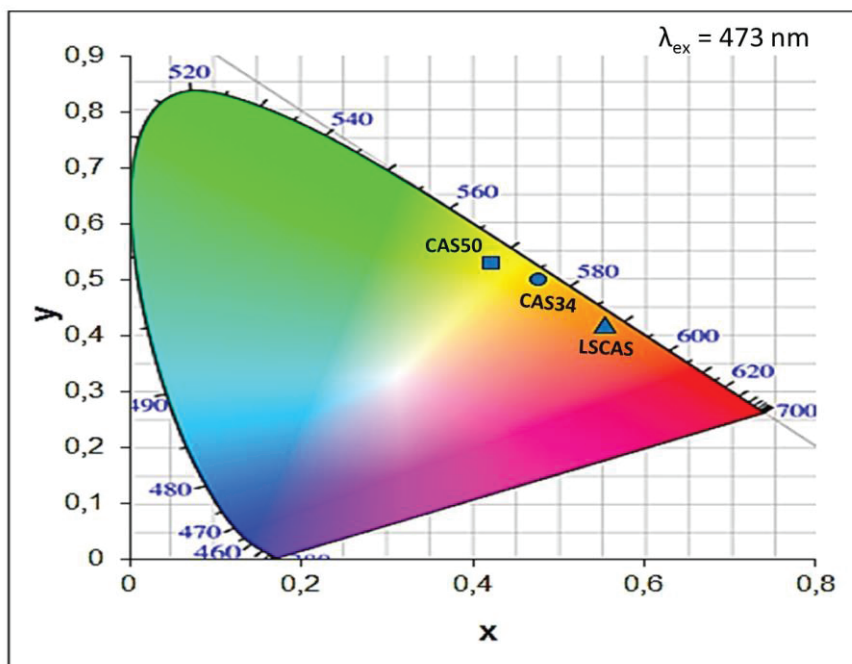


Figure 3.20 : Positions des coordonnées trichromatiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 dans le diagramme de chromaticité obtenues sous excitation à 473 nm.

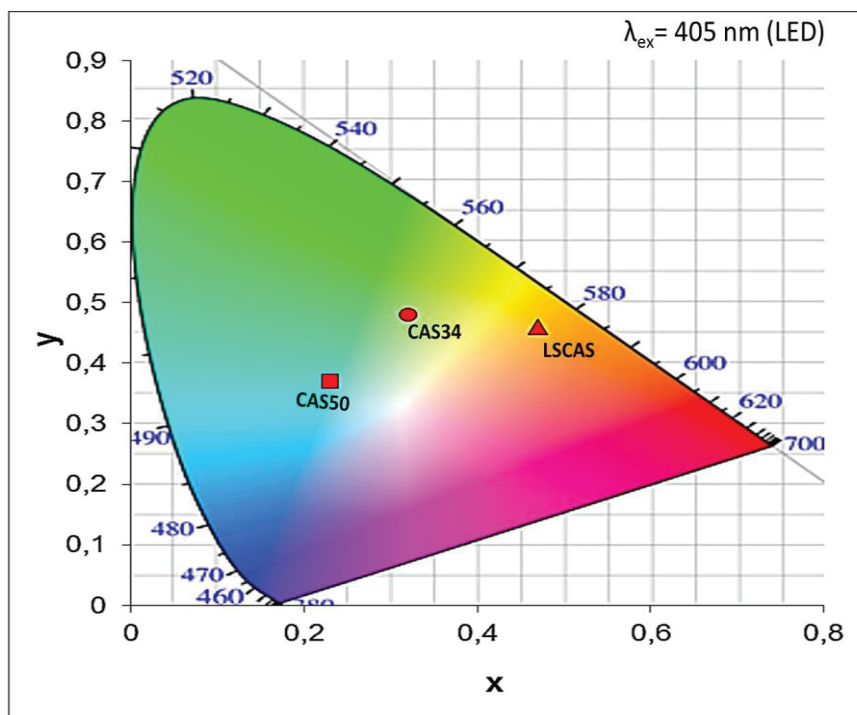


Figure 3.21 : Positions des coordonnées trichromatiques des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 dans le diagramme de chromaticité obtenues sous excitation LED (405 nm).

Tableau 3.4 : Coordonnées trichromatiques (x; y) des verres LSCAS, CAS34 et CAS50

| Verre | (x ; y) à $\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$ | (x; y) à $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ (LED) |
|-------|--|---|
| LSCAS | (0,55 ; 0,43) | (0,47 ; 0,46) |
| CAS34 | (0,47 ; 0,49) | (0,32 ; 0,48) |
| CAS50 | (0,42 ; 0,35) | (0,23 ; 0,37) |

La couleur d'émission se déplace par la suite de l'orangée au jaune-orangée pour le verre CAS34 et à la région de la couleur jaune pour le verre CAS50. Cette variation de la coloration est liée à la diminution du rapport d'émission $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ et au déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} vers les faibles longueurs d'onde quand la teneur en SiO_2 augmente. Sous excitation à 405 nm, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} se localise dans la région jaune-orangée pour le verre LSCAS. Pour le verre CAS34, la couleur de l'émission se localise dans la région bleu-vert et se déplace par la suite vers la région plus dominante en bleu quand la teneur en silice augmente (CAS50). De même, cette variation de la couleur d'émission est liée au déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} .

En comparant les deux **figures 3.20** et **3.21**, il est à remarquer un déplacement de la luminescence pour chaque verre en changeant la longueur d'onde d'excitation. Ces observations montrent que les verres alumino-silicatés de calcium possèdent une émission accordable soit, en modifiant la teneur en SiO_2 soit, en modifiant la longueur d'onde d'excitation. Ceci indique que ces matériaux sont promoteurs en tant que matériaux pour applications LED, en particulier, les LED de lumière blanche.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] L.Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye and G. Calas. *Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations*, Physical Review B 61 (2000) 14495-14499.
- [2] P. S. Dear. *Isomorphism of gehlenite and and Strontio-gehlenite*, Lithos 3 (1969) 13-16.
- [3] A. E. A. Nogueira, M. B. Mourão, C. Takano and D. M. dos Santos. *Effect of Slag Composition on Iron Nuggets Formation from Carbon Composite Pellets*, Materials Research 13 (2010) 191-195.
- [4] S. Nishuira and S. Tanabe. *Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation*, Journal of the ceramics Society of Japan, 116 (2008) 1096-1099.
- [5] L. Wondraczek, S. Krolikowski and P. Nass, *Europium partitioning, luminescence re-absorption and quantum efficiency in (Sr, Ca) akermanite- feldspar bi-phasic glass ceramics*, Journal of Materials Chemistry C1 (2013) 4078-4086.
- [6] R.G. Duan, K. M. Liang and S. R. Gu. *The effect of $\text{Ti}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system glass (On the site of Al^{3+} in the structure of CAO)*, Materials Sciences and Engineering A249 (1998) 217-222.
- [7] P. Mc Millan, B. Piriou and R. Couty. *A Raman study of pressure-densified vitreous silica*, Journal of Chemical Physics 81 (1984) 4234-4236.
- [8] D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, *Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by Al MQ- MAS NMR and Raman spectroscopy*, Chemical Geology 229 (2006) 173-185.
- [9] L.Cormier, D.Ghaleb, D. R. Neuville, J.M. Delaye and G. Calas. *Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study*, Journal of Non-Crystalline Solids 332 (2003) 255-270.
- [10] S. K. Sharma, B. Simon and H. S. Yoder, *Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states*, American Mineralogist 68 (1983) 1113-1125.
- [11] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk and M. J. Weber. *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*, Physical Review B 16 (1977) 10-20.
- [12] K. Binnemans and C. Görller-Walrand, *Application of the Eu^{3+} ion for Site Symmetry Determination*, Journal of Rare Earth 14 (1996) 173-180.

- [13] K. Gatterer, G. Pucker and H. P. Fritzer. *Structural information in the optical spectra of Eu^{3+} doped glasses from the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* , Physic and Chemistry of glasses 38 (1997) 293-299.
- [14] F. Thevenet, G. Panczer, P. Jollivet and B. Champagnon. *Determination of the environment of lanthanide ion in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products- Europium as a structural luminescence probe*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 673-677.
- [15] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot and B. Champagnon. *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*, Journal of Nuclear Materials 362 (2007) 480-484.
- [16] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli and M. Ferrari. *Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distribution*, Physical Review B53 (1996) 6225-6234.
- [17] S. M. Lima, L. H. C. Andrade, J. R. Silva, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, Y. Guyot and G. Boulon. *Broad combined orange-red emissions from Eu^{2+} - and Eu^{3+} -doped low-silica calcium aluminosilicate glass*, Optics Express 20 (2012) 12658-12665.
- [18] A. M. Farias, M. Sandrini, J. R. M. Viana, M. L. Baesso, A. C. Bento, J. H. Rohling, Y. Guyot, D. De Ligny, L. A. O. Nunes, F. G. Gandra, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. H. C. Andrade and A. N. Medina. *Relationship between emission tenability and local environment in europium doped OH- free calcium aluminosilicate glasses envisaging artificial lighting*. Materials Chemistry and Physics 156 (2015) 214-219.
- [19] S. Liu, G. Zhao, W. Ruan, Z. Yao, T. Xie, J. Jin, H. Ying, J. Wang and G. Han. *Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses prepared in air*. Journal of the American Society 91 (2008) 2740-2742.
- [20] C. Wang, M. Y. Peng, N. Jiang, X. W. Jiang, C. J. Zhao and J. R. Qiu. *Tunning the europium luminescence in the glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions*, Materials Letters 61 (2007) 3608-3611.
- [21] J. A. Duffy and M. D. Ingram. *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*. 21 (1976) 373-410.
- [22] A. Novatski, A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot and G. Boulon. *Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in $\text{CaO}-\text{MgO}$ aluminosilicate glasses*. Journal of Applied Physics 104 (2008) 094910-094917.

- [23] S.M. Lima, L. H. C. Andrade, A. C. P. Rocha, J. R. Silva, A. M. Farias, A. N. Medina, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, Y. Guyot, and G. Boulon. *Eu²⁺-doped OH free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting*. Journal of luminescence 143 (2013) 600-604.
- [24] R. Chen. *Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids*. Journal of Luminescence 102 (2003) 510-518.

Chapitre 4 : Elaboration, caractérisation et étude des propriétés de luminescence des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium dopées à l'euporium

Ce chapitre est consacré à l'étude de cristallisation des verres alumino-silicatés de calcium par traitement thermique pour l'obtention des vitrocéramiques et étudier par la suite leurs propriétés de luminescence. De ce fait, plusieurs aspects ont été traités. Nous avons commencé notre étude par analyse thermique par DSC sur les verres précurseurs afin de déterminer leurs caractéristiques thermiques qui sont, la température de la transition vitreuse et de cristallisation nécessaires ainsi pour le choix de la température du traitement thermique. Le contrôle de cristallisation ainsi que l'identification des phases cristallisées ont été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre et par la spectroscopie de diffusion Raman. L'évolution des propriétés de luminescence en fonction des traitements thermiques a été étudiée. Cette étude repose sur la réalisation des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation afin de suivre l'évolution d'émission des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} , des mesures par excitation sélectives à 77K, des mesures de durées de vie par enregistrements des profils de déclin de luminescence et des mesures des points couleurs.

4.1 Elaboration des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium

4.1.1 Analyse thermique

Afin de déterminer les meilleures conditions de cristallisation au sein des verres, une analyse thermique par DSC a été réalisée sur les différents échantillons vitreux. La **figure 4.1** présente les thermogrammes DSC des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 obtenus à une vitesse de chauffe de 10°C/ min.

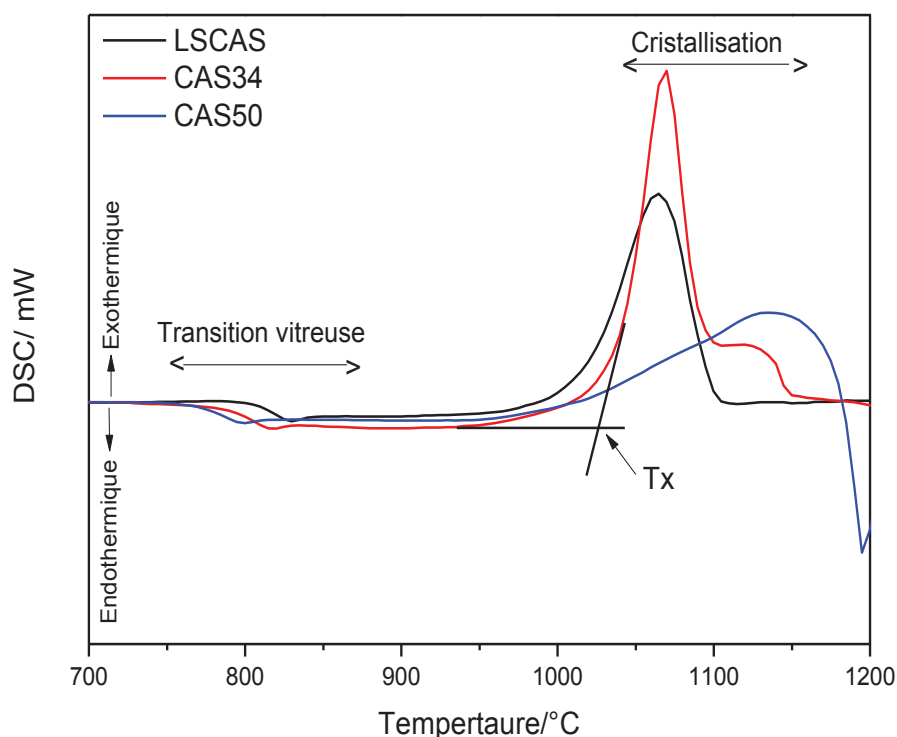


Figure 4.1 : Thermogrammes DSC des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

Les thermogrammes DSC des trois verres montrent un effet endothermique dans la zone 750-850°C associé au phénomène de la transition vitreuse et un effet exothermique dans la zone 1000-1200°C associé au phénomène de cristallisation avant une refusion à plus haute température (supérieure à 1200°C). L'effet exothermique correspondant au phénomène de cristallisation est caractérisé par, une bande large pour le verre CAS50 qui peut être liée à la présence de plus qu'une phase pouvant être cristallisée dans l'échantillon et une bande moins

large pour les verres CAS34 et LSCAS avec l'apparition de deux pics dans la bande de cristallisation du verre CAS34. Les températures de cristallisation T_x des différents échantillons ont été déterminées par la méthode de tangente [1]. Un exemple est donné sur le thermogramme du verre CAS34 (**Figure 4.1**). Pour une bonne observation dans la zone associée au phénomène de la transition vitreuse, un zoom dans la plage 750-850 a été présenté dans la **figure 4.2**. La méthode de détermination de la température de la transition vitreuse T_g est identique que pour T_x . Les valeurs T_g , T_x et $\Delta T = T_x - T_g$, ainsi obtenues sont rapportées dans le **tableau 4.1**.

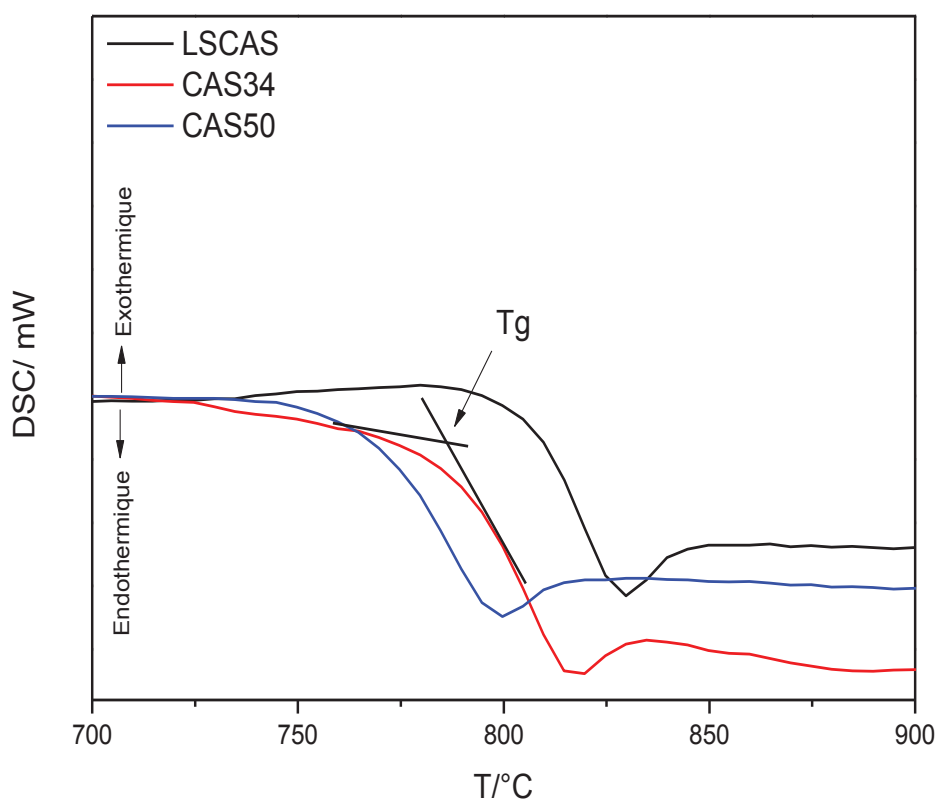


Figure 4.2 : Domaine de la transition vitreuse des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

Tableau 4.1 : Valeurs des températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_x et ΔT des verres LSCAS, CAS34 et CAS50. L'incertitude sur la mesure des températures est estimée à $\pm 5^\circ\text{C}$.

| Echantillon | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_x/^\circ\text{C}$ | $\Delta T = T_x - T_g$ |
|-------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| LSCAS | 804 | 1008 | 204 |
| CAS34 | 789 | 1028 | 239 |
| CAS50 | 767 | 1010 | 243 |

D'après le **tableau 4.1**, nous remarquons que la valeur de T_g du verre LSCAS est la plus élevée et elle tend à diminuer avec l'augmentation de la teneur en SiO_2 dans les verres CAS34 et CAS50. Des études antérieures [2, 3] ont montré que la valeur T_g passe par un maximum à partir de 20% (% massique en SiO_2) dans les verres aluminosilicatés de calcium et tend à diminuer pour des concentrations plus élevées. La diminution de T_g est attribuée à la diminution de la teneur en Al_2O_3 avec l'augmentation de la teneur en SiO_2 (**Tableau 2.1**) et par conséquent, une diminution des espèces tétraédriques AlO_4 (formateur de réseau) entraînant un abaissement de la viscosité ainsi que la température de la transition vitreuse.

Nous pouvons remarquer aussi que, les valeurs T_x dans les verres sont élevées, ce qui est attendu puisque les verres étudiés ne contiennent pas des agents nucléants classiques comme TiO_2 et ZrO_2 qui permettent la diminution de la température T_x et favorisent une nucléation homogène [4,5].

La valeur $\Delta T = T_x - T_g$ permet d'évaluer la stabilité thermique d'un verre vis-à-vis de la cristallisation [6]. Plus cette différence est élevée, plus le verre est stable. Généralement, un verre ayant une valeur ΔT supérieur à 100°C est considéré comme stable.

D'après le **tableau 4.1**, les valeurs obtenues ΔT sont entre 204 et 243°C , bien supérieures à 100°C et aussi, beaucoup plus grandes que celle de la silice vitreuse ($\sim 95^\circ$) [7], ce qui montre une meilleure stabilité dans nos échantillons vitreux.

La technique par analyse thermique DSC s'avère utile pour le choix des paramètres du traitement thermique (température et temps) pour la formation des vitrocéramiques en se référant aux caractéristiques thermiques T_g et T_x .

D'après des études antérieures basées sur l'élaboration des vitrocéramiques, il a été montré que, la méthode qui se rapproche le plus du procédé de vitrocéramisation classiquement adopté dans l'industrie verrière traditionnelle est, de réaliser des traitements thermiques avec une température de recuit qui se situe environ 50 à 100°C au-dessus de la température de la transitions vitreuse et proche de la température de cristallisation T_x [8]. Il s'agit d'un domaine de température où la vitesse de nucléation est en générale assez élevée. La nucléation est suivie par la suite d'une croissance soit, par une augmentation de la température autour de la température de cristallisation, soit par augmentation du temps de recuit s'il s'agit des traitements isothermes dont la température fixée est celle choisie pour la nucléation ($50 \text{ à } 100^\circ\text{C} > T_g$).

4.1.2 Traitement thermique des verres

D'après les résultats de l'analyse thermique, nous avons montré que les températures de transition vitreuse T_g associés aux verres LSCAS, CAS34 et CAS50 sont proches (T_g varie de 767°C pour CAS50 à 804°C pour le LSCAS). Pour cette raison, nous avons choisi de réaliser des traitements thermiques par des isothermes à 900°C pour les différents échantillons. Cette température fixée pour les recuits est supérieure d'environ 100°C à la température T_g .

Pour cela, les échantillons ont été découpés en petits morceaux et ont subi par la suite des traitements à 900°C dans un four tubulaire sous atmosphère ambiante. La **figure 4.3** donne un schéma du programme du traitement thermique des verres parents. Lors des traitements thermiques, les échantillons ont été introduits dans le four à la température du recuit (900°C). Ceci a pour but de s'affranchir des effets de cristallisation qui se produisent lors d'une montée relativement lente ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et de pouvoir ainsi comparer par la suite l'effet des différentes durées de traitement. La température du recuit a été bien contrôlée à l'aide d'un thermocouple (en platine) en contact avec l'échantillon et l'erreur absolue dans le temps est estimée à moins de 5 minutes. Les durées des traitements thermiques sont indépendantes pour chacun des verres et la fin du recuit a été confirmée par des contrôles de la cristallisation.

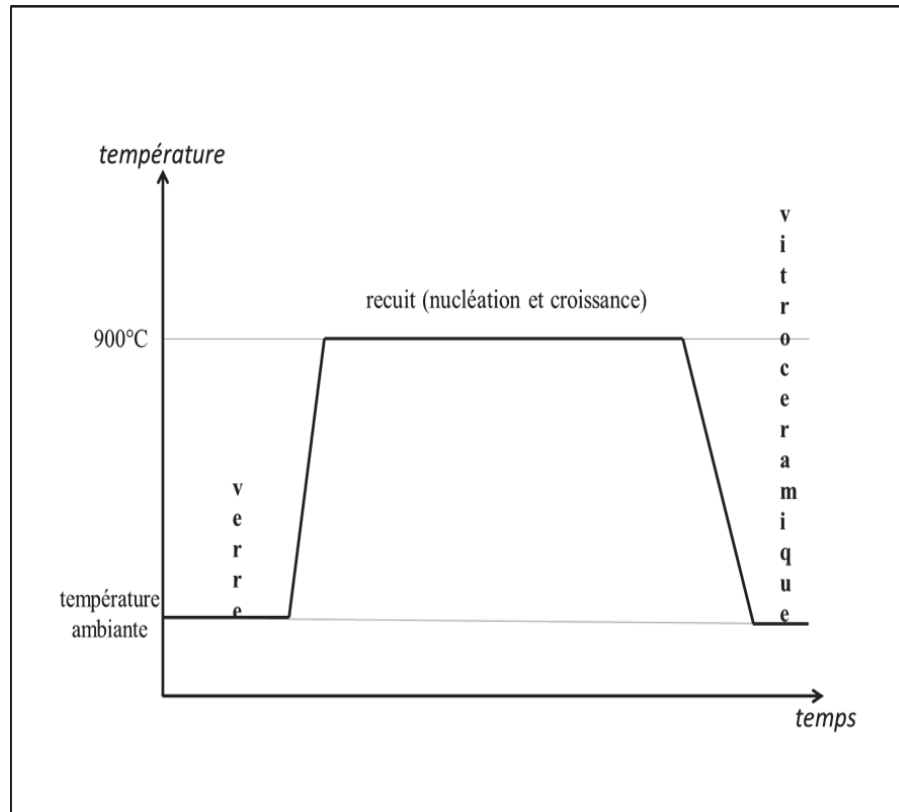


Figure 4.3 : Programme du traitement thermique des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

Ce procédé avec un seul palier à 900°C (**Figure 4.3**) comporte deux étapes au cours de la vitrocéramisation : la première étape correspond à la nucléation qui se produit au début du traitement thermique et consiste à l'apparition des premiers germes cristallins dans la phase vitreuse et suivie par la suite d'une deuxième étape qui correspond à la croissance quand la durée du traitement thermique augmente. Des études [9] ont montré qu'il est possible de différencier entre la nucléation et la croissance suivant deux paliers distincts de recuit avec une température de croissance plus élevée que la température de nucléation et proche du pic de la cristallisation. Dans notre méthode, les durées des traitements de nucléation et de croissance n'ont pas été optimisées. Cependant, il est possible de suivre l'avancement de la cristallisation en augmentant la durée de recuit suivi par un contrôle de la cristallisation par la diffraction des rayons X et par spectroscopie de diffusion Raman.

Pour différencier entre les différentes vitrocéramiques obtenues après recuit, les échantillons sont nommés GC (7, 34, 50) (xx) avec, xx correspond à la durée du traitement thermique. Les différents échantillons obtenus ainsi que leurs durées du recuit sont regroupés dans le **tableau 4.2**.

Tableau 4.2: Nomenclature des échantillons vitrocéramiques et leurs durées du recuit obtenues après des traitements thermiques à 900°C des verres LSCAS, CAS34 et CAS50.

| Echantillon | Durées des recuits/ heure | Echantillon | Durées des recuits/ heure | Echantillon | Durées des recuits/ heure |
|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| LSCAS | Non recuit | CAS34 | Non recuit | CAS50 | Non recuit |
| GC7 (0.5) | 0.5 | GC34 (1.5) | 1,5 | GC50 (0.5) | 0.5 |
| GC7 (1.5) | 1.5 | GC34 (2.5) | 2,5 | GC50 (1.5) | 1.5 |
| GC7 (2.5) | 2.5 | GC34 (4.5) | 4,5 | GC50 (2) | 2 |
| GC7 (4.5) | 4.5 | GC34 (6.5) | 6,5 | GC50 (2.5) | 2.5 |
| GC7 (5.5) | 5.5 | GC34 (25) | 25 | GC50 (3) | 3 |
| GC7 (7.5) | 7.5 | GC34 (48) | 48 | GC50 (4) | 4 |
| GC7 (10) | 10 | --- | --- | GC50 (8) | 8 |

La **figure 4.4** présente des photos des verres LSCAS, CAS34 et CAS50 et leurs vitrocéramiques correspondantes obtenues après dévitrification à 900°C pendant 10 h, 48 h et 8 h. Pour la vitrocéramique du verre CAS34, l'échantillon a été poli en surface (~ 200 µm). Il est à remarquer que les verres parents sont bien transparents. En revanche après traitement thermique à 900°C, la transparence disparaît et les échantillons deviennent opaques.

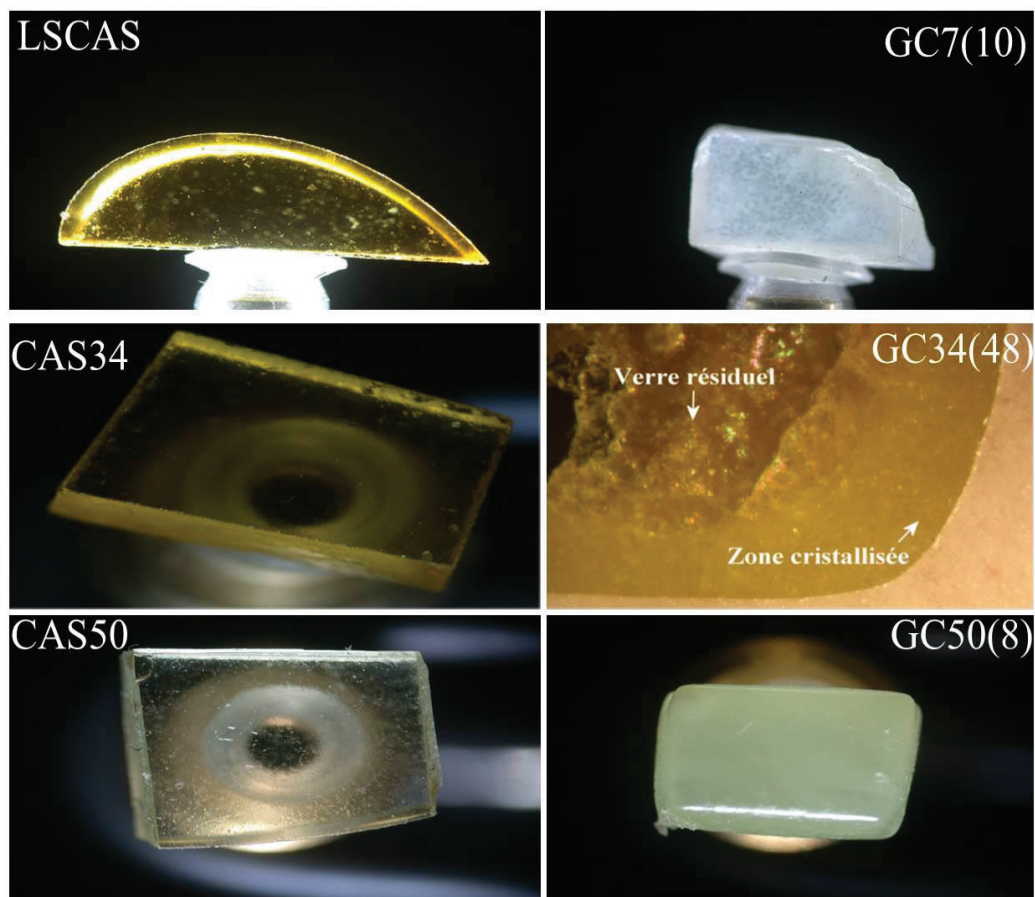


Figure 4.4 : Verres LSCAS, CAS34 et CAS50 et vitrocéramiques GC7(10), GC34(48) et GC50(8) obtenues après recuit, respectivement pendant 10h, 48h et 8h à 900°C.

Sur la surface polie de la vitrocéramique GC34 recuit pendant 48 h, on observe bien à l'œil nu une séparation relativement nette entre la zone la plus opaque qui correspond à la partie cristallisée et la zone qui correspond à la partie vitreuse. Cela peut traduire que le processus de cristallisation s'établit à partir de la surface entraînant une diminution de la transparence. Le facteur responsable de l'opacité des échantillons est que, la température choisie pour le recuit reste élevée ainsi que les températures de cristallisation en absence des agents nucléants, ce qui empêche la cristallisation en volume et favorise plus la cristallisation en surface.

4.2 Caractérisation des vitrocéramiques aluminosilicatées de calcium

Nous allons, présenter dans cette partie, la caractérisation des vitrocéramiques synthétisées après traitement thermique. L'identification des phases cristallisées a été réalisée par la diffraction des rayons X. La spectroscopie Raman a permis de suivre l'avancement de la cristallisation et valider les résultats observés par la diffraction des rayons X par la comparaison avec des échantillons naturels analogues.

4.2.1 Vitrocéramique GC34

4.2.1.1 Diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier les phases cristallisées après dévitrification du verre CAS34, la nature des phases formées a été déterminée par la diffraction des rayons X. La **figure 4.5** montre le diffractogramme des rayons X en poudre de la vitrocéramique GC34 (48) obtenue à partir du verre CAS34 recuit 48 h à 900°C.

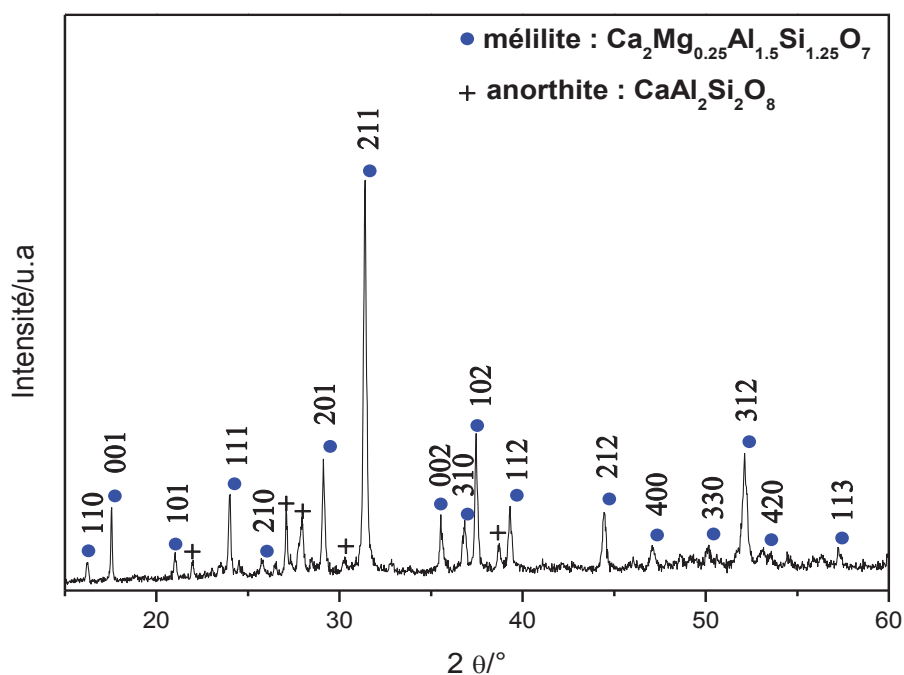


Figure 4.5 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC34 (48) obtenue après traitement thermique du verre CAS34 pendant 48 h à 900°C.

Le diffractogramme présente des raies fines indexables dans le système tétragonal du groupe d'espace P-42₁m [10], attribuées à la phase mélilite Ca₂Mg_{0.25}Al_{1.5}Si_{1.25}O₇ en accord avec la fiche JCPDS 04-014-7820. Il est à remarquer aussi la cristallisation de la phase anorthite CaAl₂Si₂O₈ avec une symétrie triclinique du groupe d'espace P-1 [11]. Le pic (211) associé à la phase mélilite est le plus intense, ce qui confirme que la mélilite est la phase majoritaire qui cristallise dans la vitrocéramique alors que l'anorthite est la phase minoritaire. Ceci confirme les résultats trouvés par DSC du verre CAS34. L'effet exothermique associé au phénomène de cristallisation présente deux pics : un intense attribué à la cristallisation de la phase mélilite (majoritaire) et l'autre pic moins intense attribué à la cristallisation de la phase anorthite (minoritaire).

Généralement, la cristallisation dans les verres alumino-silicatés de calcium est loin de l'équilibre thermodynamique [12] et par conséquent différentes phases peuvent être formées durant la cristallisation. La phase mélilite Ca₂Mg_{0.25}Al_{1.5}Si_{1.25}O₇ majoritaire, est une solution solide akermanite (Ca₂MgSiO₇)-gehlénite (Ca₂Al₂SiO₇) avec un rapport akermanite/gehlénite égale à 25/75 (% molaire).

La gehlénite, élément de la famille mélilite riche en Al, forme une solution solide complète avec l'akermanite riche en Mg selon la formule générale Ca₂Mg_xAl_{2(1-x)}Si_(1+x)O₇. Les remplacements isomorphes des éléments de mélilite peuvent se produire selon le schéma $Mg^{2+} + Si^{4+} \leftrightarrow 2Al^{3+}$ [13] suggérant la substitution de l'aluminium par Mg dans les sites tétraédriques (MgO₄)⁶⁻ et par Si dans les groupements (Si₂O₇)⁶⁻.

La cristallisation du verre CAS34 conduit à la formation primaire de la phase majoritaire mélilite (riche en gehlénite), ce qui entraîne un fort appauvrissement du verre résiduel en MgO et en CaO et cela a pour conséquence de déplacer la composition du verre résiduel vers le domaine de la composition de l'anorthite qui se cristallise par la suite.

4.2.1.2 Structure des mélilites

Nous présentons une description générale de la structure de la phase majoritaire identifiée dans la vitrocéramique GC34 qui est la mélilite. Le groupe de la mélilite appartient à la sous-classe de silicate nommée sorosilicates. Les sorosilicates contiennent deux tétraèdres qui sont liés à partir d'un ion oxygène formant les groupements (Si₂O₇)⁶⁻.

Les ménilites peuvent être représentées par la formule générale suivante :



Où les sites sont occupés par :

- Site A: Ca, Sr, Ba,...
- Site T1 (tétraèdres isolés) : Mg, Zn, Co, Mn, Fe, Al, B,...
- Site T2 (deux tétraèdres consécutifs) : Si, Al, Ge, Ga, Be,...

La maille élémentaire de la ménilite est tétragonale et appartient au groupe d'espace $P-4_2m$. Les cations placés dans le tétraèdre $[T_1O_4]$ sont identifiés dans le site (-4) [10].

La **figure 4.6** présente la structure de la géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ qui est un membre de la famille de la ménilite. La représentation a été réalisée par le logiciel « Crystal maker ». Dans le cas de la géhlénite, le tétraèdre T1 est formé par un atome Al et 4 atomes d'oxygène. Les tétraèdres T2 sont formés à la fois par des atomes Al et Si pour former le groupement dimère T_2O_7 . Les sites A sont occupés par des atomes Ca.

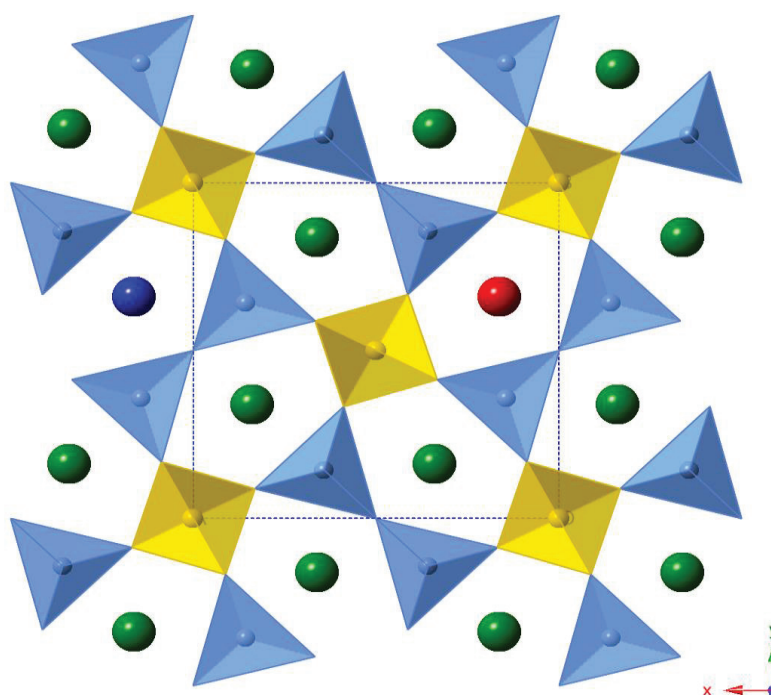


Figure 4.6 : Représentation dans le plan (x, y) de la structure cristalline de la géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$: sphère verte = Ca^{2+} (site A), sphère rouge = Eu^{3+} (site A = Ca), sphère bleue = Eu^{2+} (site A = Ca), tétraèdre jaune = Al^{3+} (site T1), tétraèdre bleu = Si^{4+} et Al^{3+} (site T2).

4.2.1.3 Spectroscopie de diffusion Raman

L'avancement de la cristallisation a été suivi par l'enregistrement des spectres de diffusion Raman à 900°C à différents temps de recuit (**Tableau 4.2**). Les spectres ont été enregistrés suite à une excitation à 633 nm et en focalisant à la surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$). En se servant d'un objectif x50 avec une ouverture numérique de 0.5, nous obtenons une bonne résolution pour étudier les modifications de vibration sous l'effet de la cristallisation. La **figure 4.7** présente les spectres de diffusion Raman du verre CAS34 et des vitrocéramiques GC34.

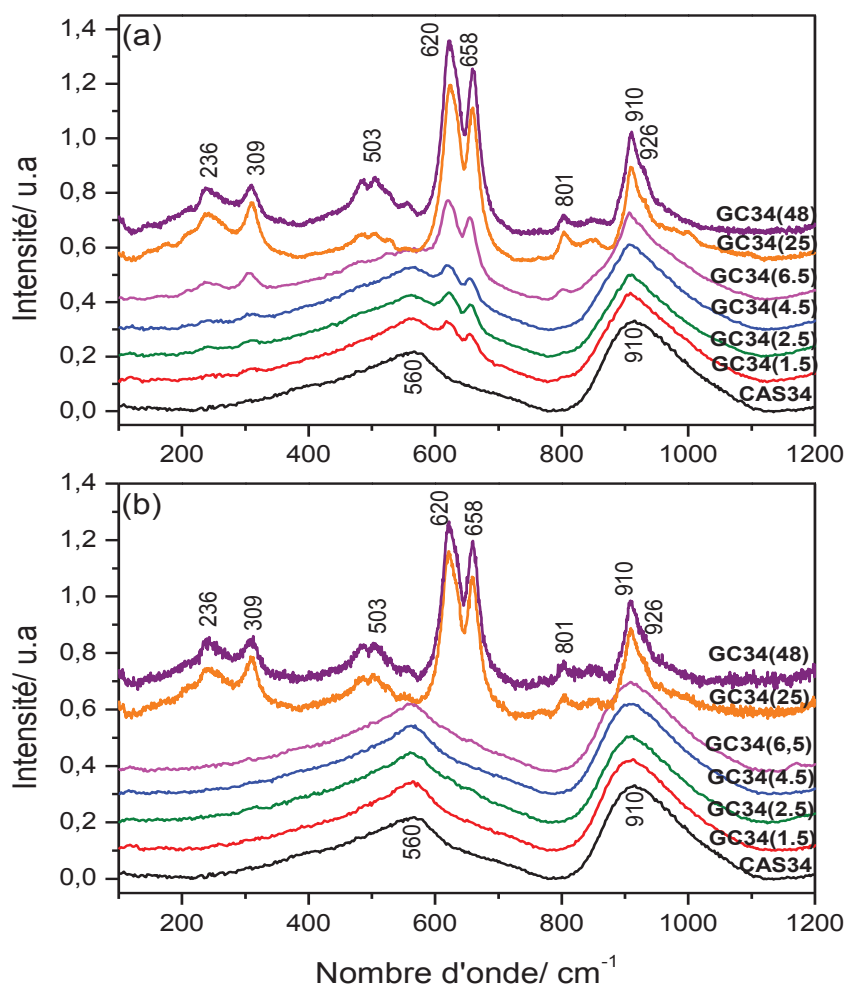


Figure 4.7 : Spectres de diffusion Raman du verre CAS34 et des vitrocéramiques GC34 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx/ heure). (a) focalisés en surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$).

Afin de bien visualiser l'évolution des spectres Raman (intensité, modification des pics, ...) en fonction de la durée du recuit, tous les spectres ont été corrigés par une ligne de base entre les nombres d'ondes 100-1200 cm^{-1} , puis normalisés selon l'aire sur la totalité du spectre.

Avant traitement thermique, les spectres Raman du verre CAS34 enregistrés en surface ($z = 0\mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80\mu\text{m}$) sont similaires et leurs bandes caractéristiques observées à 560 et 910 cm^{-1} ont été bien identifiées. Ces bandes ont été attribuées, respectivement, aux modes d'élongation des liaisons Al-O-Al et aux modes d'élongation symétriques de la liaison Si-O (Q^1).

Après traitement thermique pendant 1,5 h ; 2,5 h et 4,5 h, un changement remarquable a été observé dans les spectres Raman. L'observation montre l'apparition de deux bandes vers 620 et 658 cm^{-1} lors d'une focalisation en surface ($z = 0\mu\text{m}$). Par contre aucune modification n'a été observée dans les spectres Raman correspondants focalisés en profondeur ($z = -80\mu\text{m}$) qui restent similaires au spectre du verre. La bande à 560 cm^{-1} décroît en intensité et une augmentation progressive de l'intensité des pics à 620 et 658 cm^{-1} a été remarquée après des temps de recuit supérieurs à 4,5 h. La bande à 910 cm^{-1} devient moins large et plus structurée que la bande correspondante dans le verre. En outre, des nouvelles bandes à 236, 309, 503, 801 et 926 cm^{-1} apparaissent indiquant la formation des cristaux dans le verre.

En comparant les spectres Raman représentés sur les **figures 4.7** (a) et (b), il est mis en évidence que la cristallisation commence rapidement à la surface ($z = 0\mu\text{m}$) des échantillons qu'en profondeur ($z = -80\mu\text{m}$). Le pic le plus intense à 620 cm^{-1} a été observé sur l'échantillon GC34 (1,5) focalisé en surface après 1,5 h de recuit (**Figure 4.7.a**), tandis qu'il apparaît seulement après 25 h (**Figure 4.7.b**) dans l'échantillon GC34 (25) focalisé en profondeur.

Il est possible de donner une approche sur le taux de transformation au sein du verre aux divers temps de recuit. Pour ce faire, en se basant sur le pic le plus intense vers 620 cm^{-1} dans les spectres Raman, l'intensité normalisée en aire de ce pic correspond à un maximum de cristallisation pour l'échantillon recuit à temps final (48 h). Par conséquent, le taux est obtenu en divisant l'intensité du pic à chaque temps de recuit par l'intensité de ce même pic à l'état final.

La **figure 4.8** présente la variation du taux de transformation du verre en surface et en profondeur en fonction du temps de recuit.

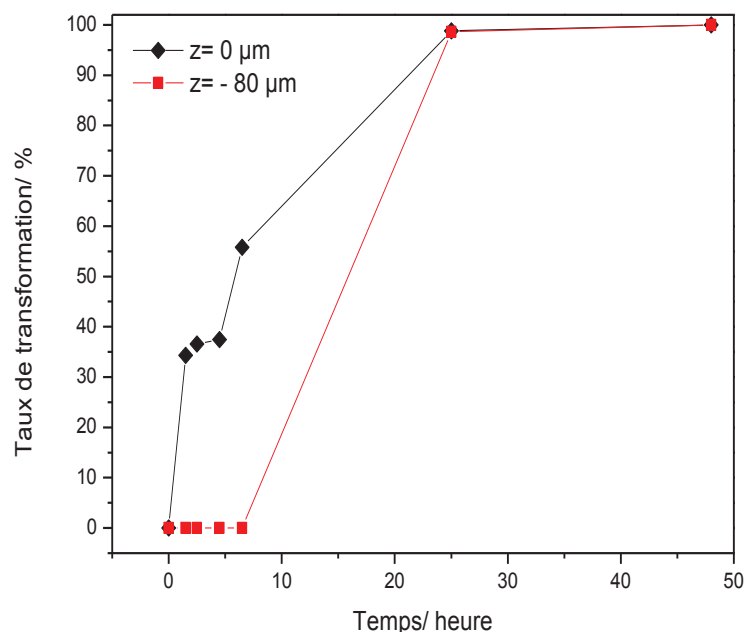


Figure 4.8 : Taux de transformation en surface ($z = 0 \mu m$) et en profondeur ($z = -80 \mu m$) du verre CAS34 après différents temps de recuit à $900^\circ C$.

Cette observation permet de conclure que la cristallisation est autant plus lente en profondeur ($z = -80 \mu m$) qu'en surface ($z = 0 \mu m$) de l'échantillon. Cette dernière tend à se stabiliser vers la fin des traitements thermiques (après 25 h de recuit).

Dans la plupart des verres alumino-silicatés contenant du CaO , SiO_2 et Al_2O_3 comme composants principaux, la cristallisation se produit via une nucléation de surface [14,15]. Par conséquent, l'évolution des pics Raman dans les spectres focalisés en profondeur ($z = -80 \mu m$) (**Figure 4.7.b**) indique que, seulement la cristallisation en surface qui progresse dans le verre CAS34 avec l'augmentation de la durée du traitement thermique. Ce phénomène correspond typiquement à une nucléation hétérogène.

Afin d'identifier les phases cristallisées dans la vitrocéramique GC34(48) par la spectroscopie de diffusion Raman et attribuer ainsi leur modes de vibration correspondants, une comparaison a été réalisé avec des échantillons naturels de type méililite et anorthite. Les spectres des échantillons naturels de référence ont été pris de la base de données RRUFF [16]. Cette base de données, est probablement la plus complète mais elle ne comporte que des spectres d'espèces minérales.

La superposition des spectres Raman est donnée dans la **figure 4.9**. Le premier échantillon ménilite $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.46}\text{Al}_{0.54})\text{O}_7$, noté Me(geh), est un élément riche en gehlénite et son spectre Raman est disponible dans la base de données RRUFF au numéro de référence : R060841 alors que, le deuxième échantillon $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.28}\text{Si}_2\text{O}_7$ (R061085), noté Me (aker), est un élément riche en akermanite. Pour l'échantillon naturel de l'anorthite, noté An, le spectre Raman correspond est disponible sur RRUFF au numéro de référence : R040059.

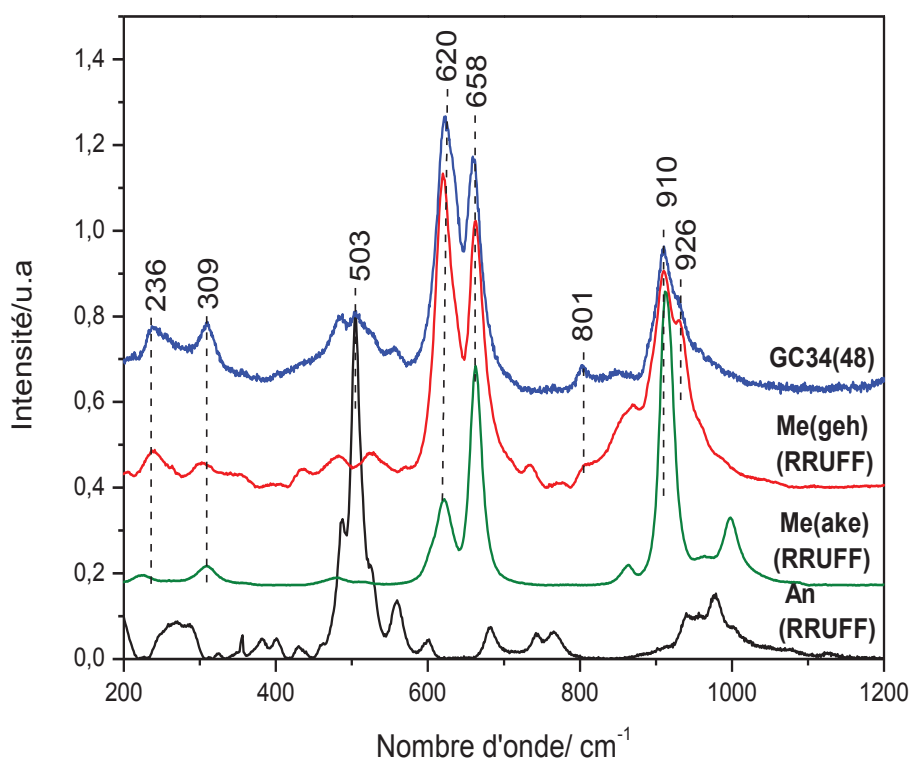


Figure 4.9 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC34 et des cristaux anorthite (An) et ménilite Me (geh) et Me (ake) (base RRUFF).

Le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC34 (48) est similaire aux spectres des échantillons ménilite Me (geh) et Me (aker) qui présentent presque les mêmes bandes de vibration dans la région 200-1200 cm^{-1} , ce qui confirme bien que la phase ménilite est bien la phase majoritaire qui cristallise dans la vitrocéramique.

Le pic observé à 503 cm^{-1} dans le spectre Raman de GC34 (48) correspond au pic le plus intense dans le spectre Raman de la phase anorthite (An) suggérant son apparition comme phase minoritaire dans la vitrocéramique.

L'assignation des modes vibrationnels de la phase mélilite majoritaire dans la vitrocéramique GC34 a été réalisée en se référant aux travaux de Sharma et al [17, 18] sur les différentes mélilites $\text{Ca}_2\text{T}_1(\text{T}_2)_2\text{O}_7$ tel que, l'akermanite ($\text{T}_1 = \text{Mg}$ et $\text{T}_2 = 2\text{Si}$) et la gehlénite ($\text{T}_1 = \text{Al}$ et $\text{T}_2 = \text{Al} + \text{Si}$). Le spectre Raman de la mélilite comporte le mode de vibration d'élongation symétrique noté $\nu_s(\text{T-O-T})$ qui caractérise les liaisons mettant en jeu un atome d'oxygène pontant et les atomes qui occupent les sites T_2 des dimères T_2O_7 . Ce mode se situe entre 658 et 620 cm^{-1} dans les mélilites. Le mode vibrationnel d'élongation symétrique noté $\nu_s(\text{X-O}_4)$ caractérise les liaisons qui existent entre les atomes d'oxygène (liés au tétraèdre (T_1O_4)) et les atomes qui occupent le site T_1 ($\text{X} = \text{Mg}$ pour l'akermanite et $\text{X} = \text{Al}$ pour la gehlénite). Ce mode se situe à 603 et 796 cm^{-1} , respectivement pour l'akermanite et la gehlénite. Le mode vibrationnel d'élongation symétrique noté $\nu_s(\text{T-O}^-)$ est caractéristique des liaisons entre les atomes d'oxygène non pontants et des atomes qui occupent le site T_2 des dimères T_2O_7 . Ce mode se situe entre 908 et 998 cm^{-1} dans le groupe des mélilites.

D'après la **figure 4.9**, il est à remarquer que la bande la plus intense dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC34 (48) à 620 cm^{-1} , correspond aussi à la bande la plus intense pour l'échantillon Me (geh), ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon Me (aker) dont la bande la plus intense se situe à 910 cm^{-1} . Sharma et al. [18] ont montré que dans le spectre Raman de la gehlénite, l'intensité du mode vibrationnel $\nu_s(\text{T-O-T})$ ($\sim 620 \text{ cm}^{-1}$) est supérieure à celle du mode $\nu_s(\text{T-O}^-)$ ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) alors que le contraire est observé pour l'akermanite. Ils ont attribué cette différence à la présence des deux atomes silicium et aluminium dans les dimères T_2O_7 dans la gehlénite alors que dans le cas de l'akermanite, il y a uniquement Si. Par conséquent, la phase majoritaire dans la vitrocéramique GC34 est bien une mélilite riche en gehlénite.

Ainsi, le pic observé à 620 cm^{-1} dans le spectre Raman de la vitrocéramique est attribué au mode d'élongation $\nu_s(\text{T-O-T})$. Les pics observés respectivement à 910 et 926 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation $\nu_s(\text{T-O}^-)$ et les pics observés à 658 et 801 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation $\nu_s(\text{AlO}_4)$.

Dans le spectre de diffusion de la phase anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, la bande la plus intense est attribuée au mode de vibration symétrique noté $\nu_s(\text{T-O}^-)$ et qui correspond à un mouvement de l'atome de l'oxygène le long d'une bissectrice de l'angle T-O-T ($\text{T} = \text{Al}$ ou Si) [17, 19]. L'anorthite appartient à la famille de feldspaths de composition $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})_2\text{SiO}_8$ (l'albite : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et se compose de quatre anneaux du tétraèdre TO_4 ($\text{T} = \text{Al}$ ou Si).

Le changement du cation ainsi que le rapport Al/Si a une légère influence sur la fréquence de la bande ν_s (T-O-T). Cette bande se situe vers 503 cm^{-1} dans le cas de l'anorthite. Dans le spectre Raman de GC34 (48), seulement cette bande est caractéristique d'une phase anorthite et qui apparaît avec une faible intensité suggérant sa formation comme phase minoritaire dans la vitrocéramique GC34. Le **tableau 4.3** rassemble les différentes attributions des bandes obtenues dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC34 (48) ainsi que leurs phases correspondantes.

Tableau 4.3 : Attribution des bandes observées dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC34 (48).

| Position/ cm^{-1} | Attribution | Phase correspondante |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| 236 | Mode du réseau | Mélilite |
| 309 | Mode du réseau | Mélilite |
| 503 | ν_s (T-O-T) | Anorthite |
| 620 | ν_s (T-O-T) | Mélilite |
| 658 | ν_s (AlO_4) | Mélilite |
| 801 | ν_s (AlO_4) | Mélilite |
| 910 | ν_s (T-O $^-$) | Mélilite |
| 926 | ν_s (T-O $^-$) | Mélilite |

ν_s : mode d'élongation symétrique.

L'attribution des modes vibrationnels de la vitrocéramique GC34 (48) a permis de mettre en évidence une structure similaire à celles des membres de groupe de la mélilite. Sur la base des résultats obtenus par comparaison avec les spectres Raman de référence (RRUFF) de type mélilite, il est possible de considérer que la phase mélilite (majoritaire) de la vitrocéramique GC34 (48) est principalement riche en gehlénite qu'en akermanite : Leurs modes vibrationnels sont relativement proches mais, la variation de leurs intensités a prouvé la présence d'une solution solide mélilite, riche en gehlénite dans la vitrocéramique GC34 (48). Néanmoins, cette étude a permis aussi de mettre en évidence la présence de l'anorthite comme phase minoritaire.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X qui ont montré que la phase majoritaire $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ est bien une solution solide de la mélilite riche en gehlénite.

4.2.2 Vitrocéramique GC50

4.2.2.1 Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases cristallisées après dévitrification du verre CAS50, la nature des phases formées a été déterminée par la diffraction des rayons X. La **figure 4.10** montre le diffractogramme des rayons X en poudre de la vitrocéramique GC50 (8) obtenue à partir du verre CAS50 recuit pendant 8 h à 900°C.

Le diffractogramme présente des raies fines indexables dans le système triclinique du groupe d'espace P-1 [11], attribuées à la phase anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en accord avec la fiche JCPDS 00-041-1486. Il est à remarquer aussi la cristallisation de la phase mélilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ (fiche JCPDS 00-014-4687) avec une symétrie tétragonal du groupe d'espace P-42₁m [10]. Le pic (004) associé à la phase anorthite est le plus intense dans le diffractogramme ce qui confirme sa cristallisation comme phase majoritaire dans la vitrocéramique.

Ces observations confirment les résultats observés par DSC du verre CAS50. L'effet exothermique associé au phénomène de cristallisation présente une large bande qui correspond bien à la cristallisation de plus qu'une phase.

La phase mélilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ cristallisée dans la vitrocéramique GC50 est une solution solide akermanite-gehlénite. Cette fois si, la solution solide est riche en akermanite qu'en gehlénite avec un rapport égale akermanite/mélilite égal à 75/25 (%molaire) contrairement à ce qui a été observé dans la vitrocéramique GC34(48) où nous avons montré que la phase mélilite majoritaire est riche en gehlénite akermanite/mélilite = 25/75 (%). Cette différence peut être expliquée par la variation des compositions des systèmes verres CAS34 et CAS50 initiaux ce qui va influencer par conséquent sur les schémas de cristallisation.

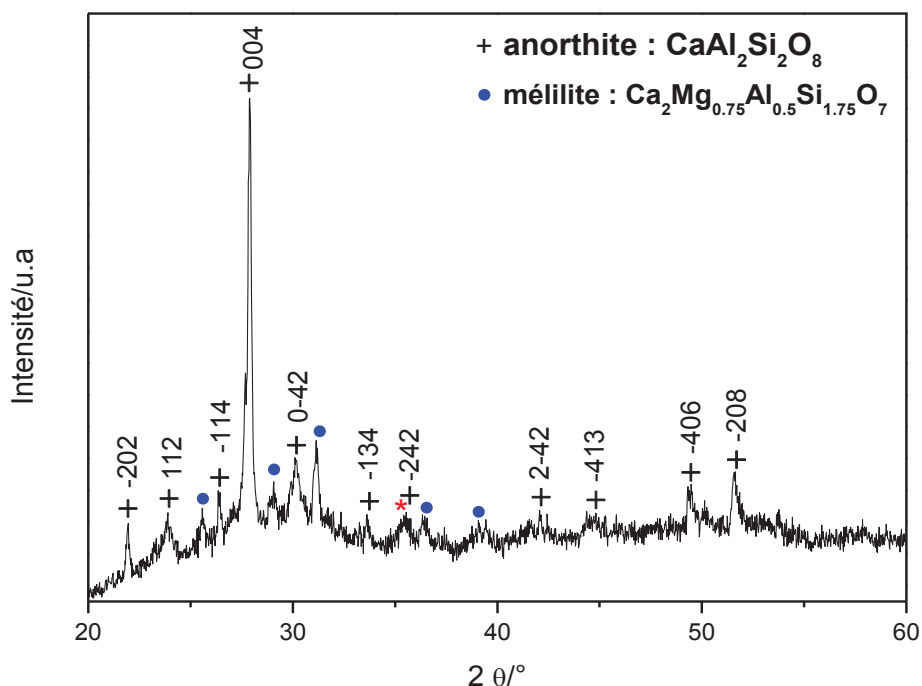


Figure 4.10 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC50 (8) obtenue après traitement thermique du verre CAS50 pendant 8 h à 900°C.

Rappelons que la composition du verre CAS50 ramené au système ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ est bien située dans le domaine de la décomposition de la phase anorthite. Cette composition favorise en premier lieu et majoritairement la précipitation de l'anorthite qui conduit par la suite à un fort enrichissement du verre résiduel en MgO et un fort appauvrissement particulièrement en Al_2O_3 .

Parallèlement à la formation de l'anorthite, le verre résiduel tend à cristalliser la phase ménilite sous forme solution solide akermanite-gehlénite. Cette dernière tend à substituer fortement l'ion Al^{3+} selon le schéma des remplacements des éléments de ménilite : $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ [13] et par conséquent, d'augmenter la force motrice de la cristallisation de la ménilite riche en akermanite.

La cristallisation dans les systèmes aluminosilicatés de calcium est loin de l'équilibre thermodynamique et par conséquent différentes phases peuvent être formées durant la cristallisation [12].

Il est à noter aussi dans le diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC50(8), la précipitation de la phase diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (*) (trace) (JCPDS 01-073-6374). Les résultats sont en accord avec les travaux mentionnés dans les littératures en effet, les travaux menés par Aklouche et al. [20] qui ont étudié la cristallisation de la phase anorthite à partir d'un système à base $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O-CaO}$ par calcination, avaient alors montré que, la cristallisation conduit aussi à la formation de la phase gehlénite qui laisse place par la suite à l'anorthite comme une phase majoritaire lors de la montée en température. Des études basées sur la dévitrification des systèmes verres à base $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [21] ont montré que le diopside et l'anorthite ont été les principales phases cristallines formées et leurs quantités sont largement dépendantes de la composition du système verre initial. Notre composition du verre CAS50 est bien dans le domaine de l'anorthite. La phase diopside peut se former dans les premiers stades de recuit puis laisse la place à l'anorthite et à la mélilite comme principales phases formées.

4.2.2.2 Structure de l'anorthite

Nous présentons une description générale de la structure de la phase la plus présente dans la vitrocéramique GC50. La cristallisation a conduit à la formation de la phase anorthite et la mélilite. La description de la structure de la mélilite a été déjà présentée (**Figure 4.6**).

L'anorthite est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et qui appartient à la famille des feldspaths (Ca, Ba, ...) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Le feldspath $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ existe sous trois formes, triclinique (P-1), orthorhombique ou hexagonale ($\text{P6}_3/\text{mcm}$), parmi lesquelles la variété triclinique anorthite serait la seule phase stable [22]. Griffen et al. [23] ont étudié la structure de feldspaths ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) avec la diffraction des Rayons X, et ont proposé qu'il se compose de quatre anneaux du tétraèdre TO_4 (T=Si ou Al).

D'autre part, il a été rapporté que l'anorthite se présente comme étant un mélange d'anneaux SiO_4 et de six membres tridimensionnels d' Al_2O_3 avec $\text{Al/Si}=1$, la proportion de chaque type d'anneau dépend du rapport Al /Al + Si [24].

Sur la **figure 4.11**, est donnée une représentation de la structure triclinique de l'anorthite. La représentation a été réalisée par le logiciel Crystal-mayker.

La structure triclinique de l'anorthite consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres (AlO_4) et (SiO_4) liés par les sommets, formant des canaux (anneaux) où s'insèrent les ions Ca^{2+} .

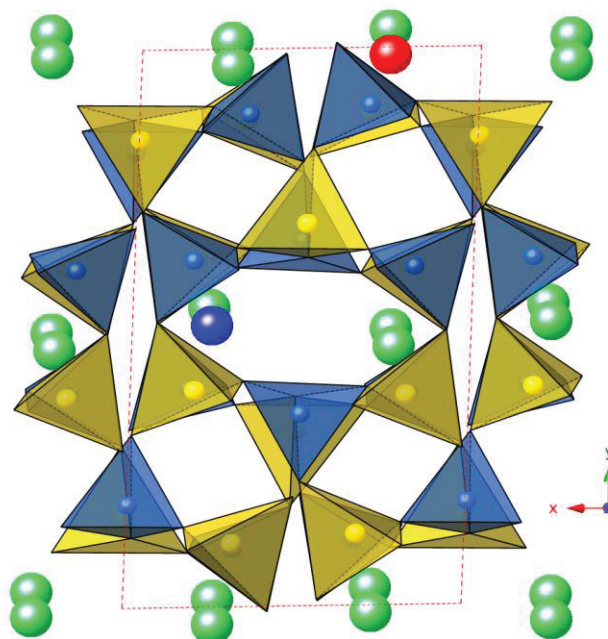


Figure 4.11 : Représentation dans le plan (x, y) de la structure cristalline triclinique de l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Sphère verte = Ca^{2+} , tétraèdre jaune = Al^{3+} , tétraèdre bleu = Si^{4+} , sphère rouge = Eu^{3+} (site A= Ca), sphère bleue = Eu^{2+} (site A= Ca).

4.2.2.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Afin de compléter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, l'avancement de la cristallisation dans le verre CAS50 a été suivi par enregistrement des spectres de diffusion Raman à différents temps de recuit à 900°C (**Tableau 4.2**). Le protocole est identique à celui réalisé sur le verre CAS34. Les spectres ont été enregistrés suite à une excitation à 633 nm (objectif x50) et en focalisant à la surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$). La **figure 4.12** présente les spectres de diffusion Raman du verre CAS50 et des vitrocéramiques GC50.

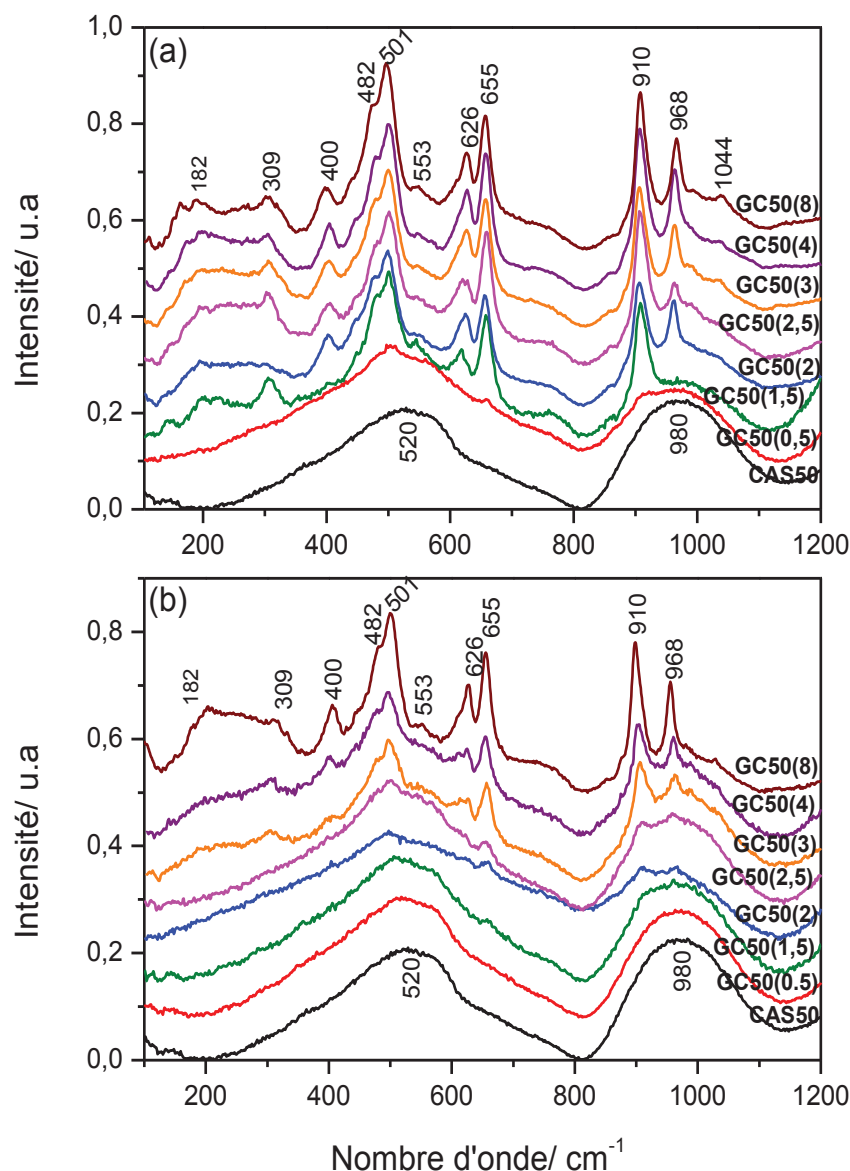


Figure 4.12 : Spectres de diffusion Raman du verre CAS50 et des vitrocéramiques GC50 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx /heure). (a) focalisés en surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$).

Tous les spectres ont été corrigés par une ligne de base entre les nombres d'ondes 100-1200 cm^{-1} , puis normalisés selon l'aire sur la totalité du spectre. Les spectres Raman du verre CAS50 focalisés à $z = 0$ et à $z = -80 \mu\text{m}$ sont similaires. Les bandes observées à 520 et 980 cm^{-1} ont été attribuées, respectivement, aux modes d'élongation des liaisons Al-O-Al et

aux modes d'élongation symétriques de la liaison Si-O (Q^1) caractéristiques d'un verre alumino-silicaté de calcium.

Au cours du traitement thermique, l'observation montre que les premiers pics de cristallisation sont observables au bout de 1,5 h de recuit dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50 (1,5) focalisé en surface ($z = 0 \mu\text{m}$) (**Figure 4.12.a**) alors que pour une focalisation en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$), ils ont été observé après 3 h de recuit. Cette observation révèle bien que la cristallisation commence rapidement à la surface qu'en profondeur dans le verre CAS50.

Il est à noter que, le premier pic de cristallisation observé à 501 cm^{-1} augmente en intensité avec l'augmentation du temps de recuit et devient le plus intense dans tous les spectres Raman enregistrés. Ce pic montre bien une première contribution de la phase anorthite (pic intense $\sim 501\text{-}503 \text{ cm}^{-1}$).

Il est à noter aussi, une deuxième contribution de la phase mélilite confirmé par l'apparition de deux nouveaux pics Raman vers 626 et 655 cm^{-1} . Cette phase est caractérisée par son mode de vibration le plus intense vers 620 cm^{-1} . Dans la région haute fréquence on remarque que la bande large à 980 cm^{-1} dans le spectre du verre initial de diminue en intensité et deux nouveaux pics fines à 910 et 968 cm^{-1} apparaissent. En outre nous pouvons signaler des nouveaux pics à basse fréquence généralement attribuées aux modes de vibration réseau dans une structure cristalline [17].

En se basant sur le pic le plus intense à 501 cm^{-1} associé à la contribution de la phase anorthite, il est mis en évidence que le processus de la cristallisation n'évolue plus au-delà de 2,5 h de recuit en focalisant sur la surface de l'échantillon alors que pour une focalisation en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$) l'évolution est encore observable le long du traitement thermique. Sur la **figure 4.13**, est présentée la variation du taux de transformation du verre CAS50 en surface et en profondeur en fonction du temps de recuit. Le taux est obtenu en divisant l'intensité (intensité normalisée en aire) du pic el plus intense (à 501 cm^{-1}) à chaque temps de recuit par l'intensité de ce même pic à l'état final.

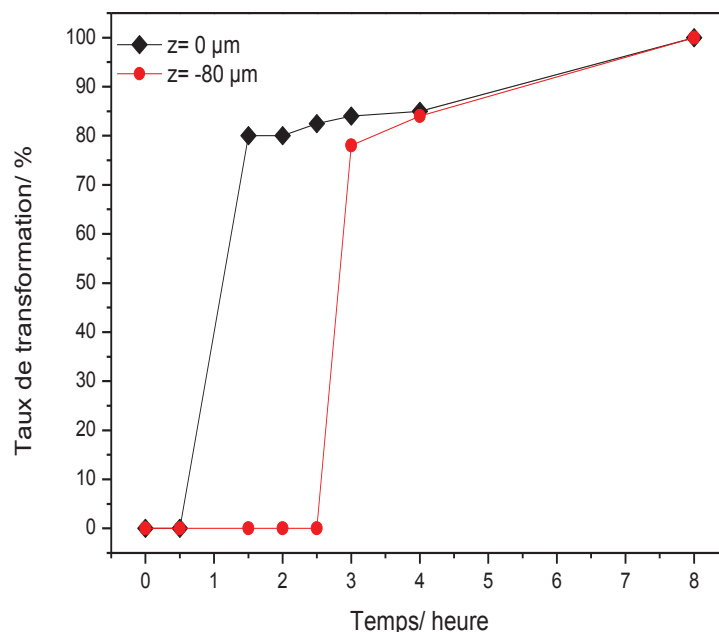


Figure 4.13 : Taux de transformation en surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$) du verre CAS50 après différents temps de recuit à 900°C .

Cette observation permet de conclure que la cristallisation est autant plus lente en profondeur qu'en surface. Comme nous avons déjà mentionné, la cristallisation dans la plupart des verres alumino-silicatés de calcium se produit via une nucléation en surface. Par conséquent, l'évolution des pics Raman dans les spectres focalisés en profondeur (**Figure 4.12.b**) indique que, seulement la cristallisation en surface qui progresse dans le verre CAS50 avec l'augmentation de la durée du traitement thermique.

Nous avons suivi l'évolution des pics Raman dans les deux échantillons vitrocéramiques GC50(4) et GC50(8) en fonction de la focalisation en dehors, en surface et au-dessous de la surface. Le protocole expérimental consiste d'abord à enregistrer des spectres Raman en focalisant dans la gamme comprise entre $z = 100$ et $z = -250 \mu\text{m}$ par un pas de $2 \mu\text{m}$. La **figure 4.14** présente un exemple des profils Raman réalisés dans la vitrocéramique GC50(8). Pour une clarté, nous avons présenté seulement les spectres Raman focalisés dans la gamme comprise entre 20 et $-80 \mu\text{m}$.

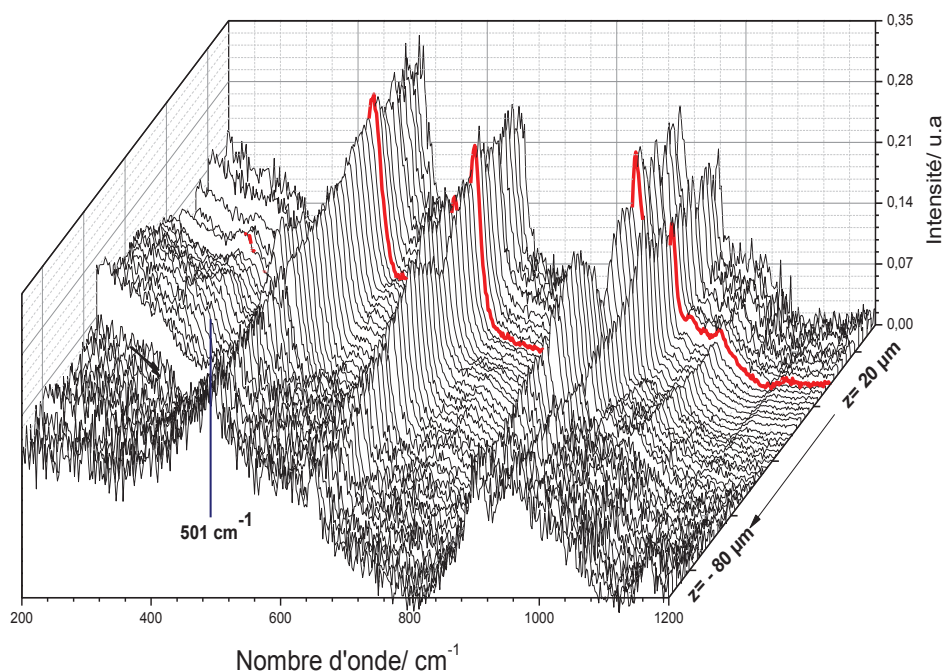


Figure 4.14 : Profils Raman de la vitrocéramique GC50(8) obtenu en focalisant dans la gamme $z = -80 - 20 \mu\text{m}$. Les spectres Raman ont été acquis par un pas de $2 \mu\text{m}$. Le spectre Raman en rouge correspond à la focalisation en surface ($z=0 \mu\text{m}$).

En se basant sur le pic le plus intense dans les spectres Raman vers 501 cm^{-1} que nous l'avons associé à la contribution de la phase anorthite, nous avons présenté sur la **figure 4.15** la variation de l'intensité de ce pic en fonction de la focalisation selon z pour les deux échantillons vitrocéramiques GC50(4) et GC50(8). Les valeurs des intensités ont été déterminées après avoir corrigé tous les spectres Raman par une ligne de base puis normalisés selon l'aire dans la région $200-1200 \text{ cm}^{-1}$. L'ensemble des traitements a été réalisé directement par l'application « LapSpec » du spectromètre Raman.

L'observation montre que l'intensité du pic Raman à 501 cm^{-1} atteint un maximum quand la focalisation s'approche de la surface (**Figure 4.15**). Il est à remarquer aussi une augmentation de l'intensité de ce pic après augmentation du temps de recuit (cas de la vitrocéramique GC50(8)) avec un élargissement remarquable dans la courbe de variation pour les focalisations réalisées en profondeur.

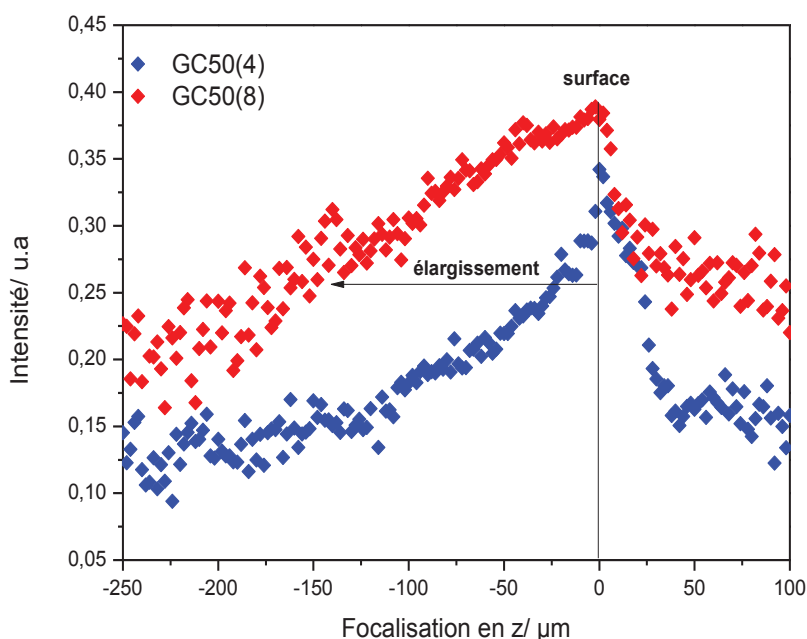


Figure 4.15 : Variation de l'intensité du pic Raman à 501 cm^{-1} en fonction de la focalisation ($z = -250-100\text{ }\mu\text{m}$) dans les vitrocéramiques GC50 (4) et GC50 (8).

L'augmentation de l'intensité du pic Raman à 501 cm^{-1} dans la vitrocéramique GC50 (8) confirme bien l'évolution de processus de cristallisation au cours du traitement thermique et l'élargissement observé indique bien la cristallisation en surface qui progresse avec l'augmentation de la durée du traitement thermique. Le processus de cristallisation dans le verre CAS50 correspond typiquement à une nucléation hétérogène.

Afin d'identifier les phases cristallisées dans la vitrocéramique GC50 (8) par la spectroscopie de diffusion Raman et attribuer ainsi leur modes de vibrations correspondants, une comparaison a été réalisé avec des échantillons naturels de type anorthite, mélilite et diopside pris de la base de données RRUFF. La superposition des spectres Raman est donnée dans la **figure 4.16**. Les spectres Raman des échantillons naturels anorthite et mélilite de référence sont les mêmes utilisés pour identifier les phases cristallisées dans la vitrocéramique GC34(48). Pour l'échantillon naturel de la phase diopside, noté Diop, le spectre Raman correspond est disponible sur RRUFF au numéro de référence : R040009.

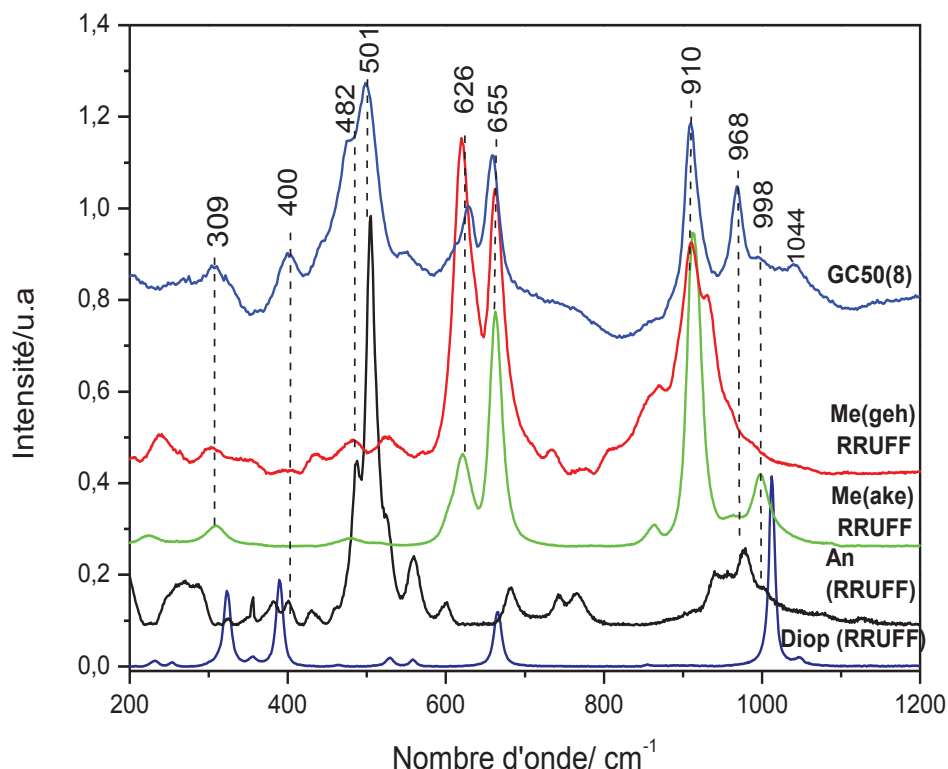


Figure 4.16 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50(8) et des cristaux anorthite (An), mélilites Me (geh) et Me (ake) et diopside (Diop) (RRUFF).

L'observation montre que le pic Raman à 501 cm^{-1} apparait le plus intense dans les spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50(8) et de l'échantillon An (RRUFF) de référence, ce qui confirme que l'anorthite est la phase majoritaire qui cristallise dans la vitrocéramique. Il est à signaler aussi d'autres pics Raman à 400, 482, 868 et 898 cm^{-1} attribués à la phase anorthite en accord avec le spectre Raman de référence.

Les pics observés à 626, 655 et 910 cm^{-1} sont attribués à la phase mélilite. Par contre, aucun pic attribué à la phase diopside est détecté dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8) ce qui confirme bien les résultats observés par la diffraction des rayons X.

L'assignation des modes vibrationnels des phases cristallisées dans la vitrocéramique GC50(8) a été réalisée en se référant aux travaux de Sharma et al. [17-18] et White et al. [25] sur les différentes mélilites tel que, l'akermanite $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [18] et la gehlénite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [17-18] et sur les différents éléments des feldspaths tel que l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [17] et

l'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [25]. L'attribution des bandes obtenues dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8) sont regroupés dans le **Tableau 4.4**.

Le spectre Raman de la phase anorthite comporte les modes de vibration d'élongation symétrique ν_s (T-O-T) qui correspondent à un mouvement de l'atome de l'oxygène le long d'une bissectrice de l'angle T-O-T (T= Al ou Si). Ces modes apparaissent à 427, 484 cm^{-1} et à 503 cm^{-1} (mode le plus intense).

Sharma et al. [17] ont montré que le changement des cations ainsi que le rapport Si/Al dans la structure des feldspaths à une légère influence sur la position de la bande ν_s (T-O-T). Dans le cas de l'albite [25], le mode le plus intense se situe à 513 cm^{-1} .

Dans la région haute fréquence (900-1200 cm^{-1}), le spectre Raman de l'anorthite comporte les modes de vibration d'élongation antisymétrique ν_{as} (T-O-T) et qui correspondent à un mouvement d'un atome d'oxygène le long d'une ligne parallèle à T-T (T= Al ou Si). Ces modes apparaissent à 1124, 1072, 1044, 998, 974, 949 et à 908 cm^{-1} et se partagent comme suit : les pics observés entre 998 et 908 cm^{-1} sont attribués aux modes ν_{as} (Si-O-Al) et les pics observés entre 1124 et 1044 cm^{-1} sont attribués aux modes ν_{as} (Si-O-Si) [17].

Dans le cas de l'albite, les modes vibrationnels ν_{as} (T-O-T) apparaissent à 1099, 1031 et à 977 cm^{-1} [25]. Sharma et al. [17] ont montré que l'augmentation du nombre des modes ν_{as} (T-O-T) dans l'anorthite est liée à l'augmentation du nombre de population Z par maille (Z= 8 pour l'anorthite et Z= 4 pour l'albite) et ils ont montré aussi que, le décalage des bandes de vibration ν_{as} (Al-O-Si) de l'anorthite vers les basses fréquences en comparant avec les bandes correspondantes de l'albite est lié à l'augmentation du rapport Al/Si.

Ainsi, les pics Raman associés à la phase anorthite dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50(8) sont attribués comme suit : les pics observés à 482 et 501 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation ν_s (T-O-T) et les pics observés à 968, 998 et 1044 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation ν_{as} (Si-O-Al) (968 et 998 cm^{-1}) et ν_{as} (Si-O-Si) (1044 cm^{-1}).

Il est à noter que, dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8), les pics attribués au mode ν_{as} (T-O-T) sont pratiquement faibles en particulier les pics observés à 998 et à 1044 cm^{-1} . Le pic à 998 cm^{-1} apparaît aussi à faible intensité dans le spectre Raman de l'anorthite (An) (RRUFF) alors que le pic à 1044 cm^{-1} est pratiquement non détecté. La présence de ces faibles pics dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8) peut être liée à l'existence d'un désordre Al-Si lors de la cristallisation de la phase anorthite. Le pic observé à 400 cm^{-1} est attribué au mode du réseau de la phase anorthite.

Dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8), le pic observé à 626 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation $\nu_s(\text{T-O-T})$ de la phase mélilite [17-18].

Dans le cas de la gehlénite ($\text{T2} = \text{Al}$ et Si), ce mode se situe à 626 cm^{-1} et correspond au mode le plus intense alors que pour l'akermanite ($\text{T2} = \text{Si}$), il se situe à 664 cm^{-1} . Cette observation confirme que la phase mélilite formée dans la vitrocéramique GC50(8) est constituée de la gehlénite. Cependant, on remarque que ce pic apparaît à faible intensité dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8) ainsi que dans l'échantillon Me (aker) (RRUFF) alors, qu'il est plus intense dans l'échantillon Me (geh) (RRUFF). Ces observations confirment que la phase mélilite formée existe sous forme d'une solution solide akermanite-gehlénite riche en akermanite.

Le pic observé à 910 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation $\nu_s(\text{T-O}^-)$ [17-18]. Toutefois, on remarque que l'intensité de ce mode est plus importante que celui du mode $\nu_s(\text{T-O-T})$ dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC50(8) et de l'échantillon Me (aker) (RRUFF) alors que c'est le contraire dans le spectre de l'échantillon Me (geh) (RRUFF). Une observation similaire a été faite par Sharma et al. [18] sur des spectres Raman de l'akermanite et de la gehlénite où ils ont montré que le mode $\nu_s(\text{T-O}^-)$ est plus intense dans l'akermanite en revanche, pour la gehlénite c'est le mode $\nu_s(\text{T-O-T})$ qui est le plus intense.

Par conséquent, il est à conclure que la phase mélilite formée dans la vitrocéramique GC50(8) est bien une solution solide akermanite-gehlénite riche en akermanite. Les pics Raman observés à 655 cm^{-1} et à 309 cm^{-1} sont attribués respectivement au mode d'élongation $\nu_s(\text{AlO}_4)$ et au mode de réseau de la phase mélilite.

L'assignation des modes vibrationnels de la vitrocéramique GC50(8) a permis de mettre en évidence d'une part la formation de la phase anorthite (majoritaire) : la présence des cycles tétraédriques AlO_4 ont été bien démontrés par la présence des liaisons T-O-T (intense à 501 cm^{-1}) ainsi confirmé par l'échantillon de référence An (RRUFF) qui présente bien des modes vibrationnels similaires. D'autre part, l'assignation des modes vibrationnels a permis de mettre en évidence une structure similaire à celle des membres du groupe de la mélilite : la présence de liaison T-O-T du dimer (T_2O_7) ($\text{T2} = \text{Al}, \text{Si}$) a été démontrée.

Tableau 4.4 : Attribution des bandes observées dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC50 (8).

| Position/ cm^{-1} | Attribution | Phase correspondante |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| 309 | Mode de réseau | Mélilite |
| 400 | Mode de réseau | Anorthite |
| 482 | ν_s (T-O-T) | Anorthite |
| 501 | ν_s (T-O-T) | Anorthite |
| 626 | ν_s (T-O-T) | Mélilite |
| 655 | ν_s (AlO_4) | Mélilite |
| 910 | ν_s (T-O $^-$) | Mélilite |
| 968 | ν_{as} (Si-O-Al) | Anorthite |
| 998 | ν_{as} (Si-O-Al) | Mélilite |
| | ν_{as} (Si-O-Al) | Anorthite |
| 1044 | ν_{as} (Si-O-Si) | Anorthite |

ν_s : mode d'élongation symétrique (stretching) ; ν_{as} : mode d'élongation anti-symétrique.

Sur la base des résultats obtenue par comparaison avec les échantillons mélilites de référence (RRUFF), il est possible de considérer que la phase méliite formée dans la vitrocéramique est principalement constituée de la gehlénite et de l'akermanite. Leurs modes vibrationnels sont relativement proches de celui des modes correspondantes dans la vitrocéramique GC50(8) néanmoins, la différence de leurs intensités a prouvé la présence d'une solution solide akermanite-gehlénite riche en akermanite.

L'identification par Raman des phases formées dans la vitrocéramique GC50 (8) a permis d'obtenir des résultats satisfaisantes et en accord avec celles obtenues par la diffraction des rayons X : l'anorthite et la mélilite : $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ (solution solide akermanite-gehlénite) ont été les principales phases identifiées par la diffraction et la diopside, sous forme de trace, cette dernière n'est pas identifiée par Raman.

4.2.3 Vitrocéramique GC7

4.2.3.1 Diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier les phases cristallisées après dévitrification du verre LSCAS, la nature des phases formées a été déterminée par la diffraction des rayons X. La **figure 4.17** montre le diffractogramme des rayons X en poudre de la vitrocéramique GC7 (10) obtenue à partir du verre LSCAS recuit 10 h à 900°C.

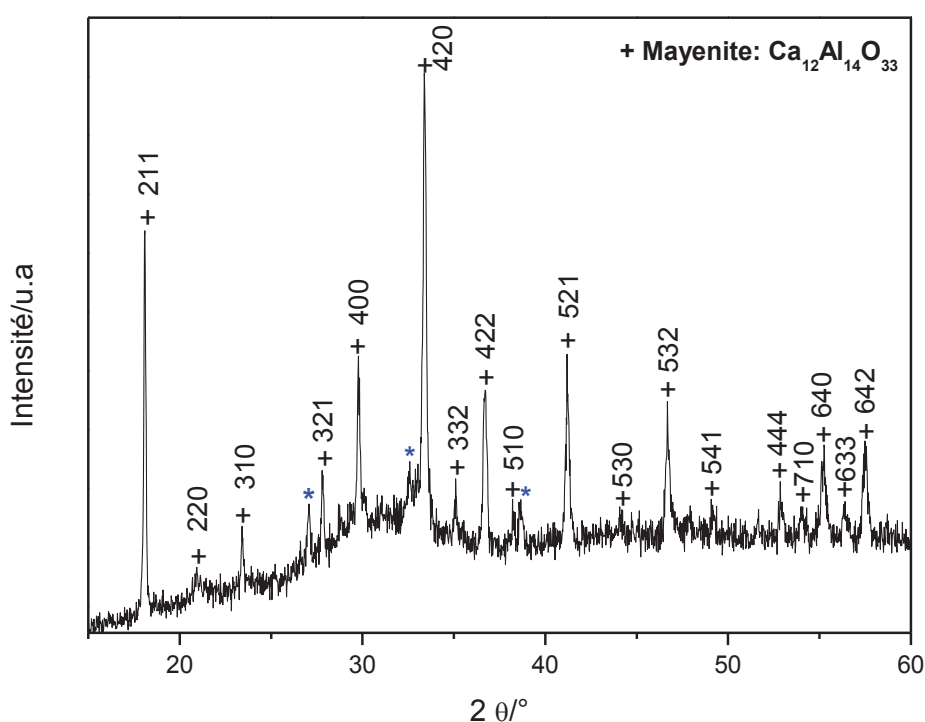


Figure 4.17 : Diffractogramme des rayons X de la vitrocéramique GC7 (10) obtenue après traitement thermique du verre LSCAS pendant 10 h à 900°C.

Le diffractogramme présente des raies fines indexable dans le système cubique du groupe d'espace I-43d [26], attribuées à la phase mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ en accord avec la fiche JCPDS : 04-015-0818. Il est à remarquer aussi l'existence des raies à faibles intensités (*) dans le diffractogramme. Ces dernières ne correspondent pas à la phase mayenite principale néanmoins, elles informent la précipitation d'une phase secondaire (trace).

Il n'était pas possible d'identifier avec les données du logiciel « EVA » de la diffraction cette phase vue l'intensité faible des raies correspondantes.

La phase mayenite, principale, est constituée d'aluminium et de calcium et donc, il semble certain, compte tenu de la composition du verre résiduel fortement enrichi en MgO et SiO₂ que, d'autres phases minoritaires à base MgO-SiO₂ peuvent se former au cours du traitement thermique. Nous n'avons pas tenu compte de cette phase secondaire formée et il est donc possible de considérer que, la mayenite est la phase principale formée dans la vitrocéramique GC7(10).

Ces observations confirment les résultats trouvés par DSC du verre LSCAS. L'effet exothermique associé au phénomène de la cristallisation présente un seul pic qui ne peut être attribué qu'à la cristallisation d'une seule phase principale. Ce pic correspond effectivement à la phase mayenite.

Il est à noter que, la position de la composition du verre LSCAS ramené au système ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ (**Figure 3.1**) est bien située dans le domaine de la décomposition de la phase mayenite (12CaO-7Al₂O₃) ce qui favorise en premier lieu et majoritairement la précipitation de cette phase au sein du verre ce qui est bien confirmé par les résultats de diffraction. Vue l'absence de la silice, la composition de la phase mayenite peut être aussi présentée dans le diagramme binaire CaO-Al₂O₃. Des travaux menés par De Noirfontaine et al. [27] sur l'étude du système binaire CaO-Al₂O₃ avaient alors constaté que la relation entre CaO et Al₂O₃ conduisent à la formation de la mayenite comme composé de départ avant la formation du composé Ca₃Al₂O₆. La phase mayenite est l'un des éléments les plus stables dans le système binaire CaO-Al₂O₃ [28], ce qui rend sa cristallisation dans le verre LSCAS plus favorable.

4.2.3.2 Structure de la mayenite

Les mayenites peuvent être représentés par la formule générale suivante :



Où, les sites sont occupés comme suit :

X : sites occupés par des atomes Ca (CN = 7).

T1 : sites tétraédriques occupés par des cations tels que : Al, Fe, Mg, Ti, Si...

Les sites T1 peuvent changer leur coordination d'une coordinance tétraédrique à une coordinance octaédriques suite à un léger déplacement de l'atome qui l'occupe [29].

T2 : est un site idéal tétraédrique pour les atomes Al et qui est aussi la position préférée pour l'atome Si.

W : site se trouve dans le centre d'une cage ($\sim 5\text{\AA}$ diamètre) [30], et peut être occupés par des ions chargés négativement tel que : O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-} , F^- , Cl^- ...

La maille élémentaire de la mayénite est cubique et appartient au groupe d'espace I-43d ($a \sim 12\text{\AA}$) [26]. Sur la **figure 4.18** est donnée une représentation de la structure cubique de la mayénite : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32} [\square_5\text{O}]$).

Cette structure est considérée comme étant un réseau tétraédrique $\{\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\}^{22-}$ ($\text{T1}=\text{T2}=\text{Al}$) [26] qui forme six cages structurales par maille occupées chacune par deux atomes Ca^{2+} . L'excès de charge positive (+2) est équilibré par l'ion du site W (oxygène libre) situé entre les sites Ca^{2+} au centre de la cage.

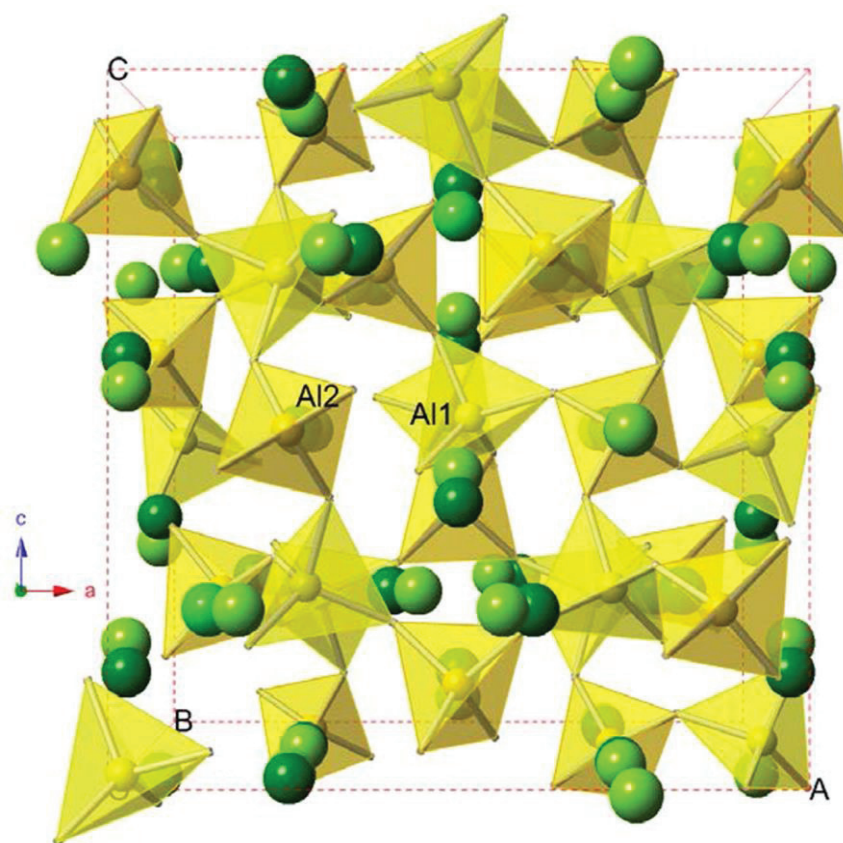


Figure 4.18 : Représentation dans le plan (a,c) de la structure cristalline cubique de la mayénite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: Sphère verte = Ca, tétraèdre jaune = Al (site T1 et T2). Les ions Eu^{3+} et / ou Eu^{2+} peuvent se substituer aux ions Ca^{2+} .

4.2.3.3 Spectroscopie de diffusion Raman

De la même manière que dans les échantillons verres CAS34 et CAS50, l'avancement de la cristallisation dans le verre LSCAS a été suivi par l'enregistrement des spectres de diffusion Raman à 900°C à différents temps de recuit (**Tableau 4.2**). Les spectres ont été enregistrés suite à une excitation à 633 nm et en focalisant à la surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$). La **figure 4.19** présente les spectres de diffusion Raman du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7.

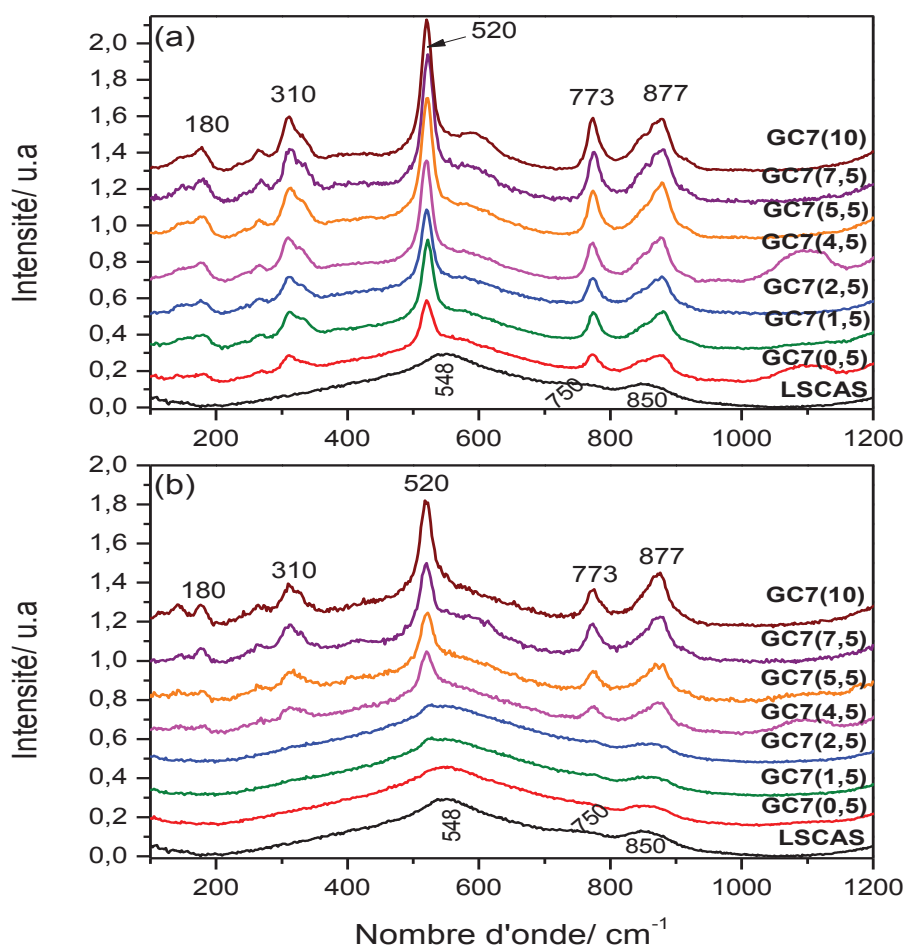


Figure 4.19 : Spectres de diffusion Raman du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7 (xx) obtenues après traitement thermique à 900°C à différentes durées (xx / heure). (a) focalisés en surface ($z = 0 \mu\text{m}$) et (b) focalisés en profondeur ($z = -80 \mu\text{m}$).

Afin de suivre l'évolution de l'intensité des principales bandes Raman en fonction du temps de recuit, tous les spectres représentés ont été corrigés par une ligne de base entre les nombres d'ondes $100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, puis normalisés selon l'aire sur la totalité du spectre.

Les spectres Raman de l'échantillon verre LSCAS focalisés à $z = 0$ et $z = -80\text{ }\mu\text{m}$ sont similaires. Leurs bandes Raman observées à 548 , 750 et 850 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes d'élongation des liaisons Al-O-Al, aux modes d'élongation Al-O (Q^2 et Q^3) et aux modes d'élongation Si-O (Q^0 ; 4Al totalement dépolymérisé).

Au cours du traitement thermique dans le verre LSCAS, il est à noter dans les spectres Raman que, les premiers pics de cristallisation sont observables à partir de 30 minute de recuit pour l'échantillon vitrocéramique GC7(0,5) focalisé en surface (**Figure 4.19.a**) tandis qu'ils apparaissent après 4 h et 30 minute (**Figure 4.19.b**) dans l'échantillon GC7(4,5) focalisé en profondeur. Cette observation confirme bien que le processus de cristallisation au sein du verre LSCAS a eu lieu plus rapidement en surface qu'en profondeur ce qui est aussi identique aux résultats observés lors de la dévitrification des verres CAS34 et CAS50.

Le pic Raman observés à 520 cm^{-1} est le plus dominant dans les spectres Raman des échantillons vitrocéramiques. Ce dernier augmente en intensité quand le temps de recuit augmente avec disparition progressive de la bande Al-O-Al vers 548 cm^{-1} caractéristiques du verre initial. Il est à remarquer aussi, l'apparition de deux nouveaux pics Raman à 773 et 877 cm^{-1} après 30 minute pour l'échantillon focalisé à $z = 0\text{ }\mu\text{m}$ et après 4 h et 30 minute pour celui focalisé à $z = -80\text{ }\mu\text{m}$. Ces derniers augmentent en intensité et deviennent plus fines en comparant avec les bandes Raman du verre initial. Il est possible que la bande Raman du verre à 850 cm^{-1} se décale vers les hautes fréquences (à 877 cm^{-1}) après recuit indiquant un passage d'une structure dépolymérisée à une structure polymérisé après cristallisation. En outre, des nouvelles bandes dans la région basse fréquence à 310 et 180 cm^{-1} apparaissent indiquant la formation des cristaux dans le verre.

En complément aux résultats observés par la diffraction il est évident que les pics Raman observés après cristallisation ne peuvent être liés qu'à la cristallisation de la phase mayenite ainsi confirmé par la contribution la plus intense vers 520 cm^{-1} qui correspond bien à sa bande principale [31-32]. Il est clair d'après les spectres Raman que le processus de cristallisation n'évolue plus au-delà de 4 h et 30 minute pour les focalisations portées en surface de l'échantillon alors que pour celles portées en profondeur l'évolution poursuit et tend à se stabiliser pour les deux dernier temps de recuit.

La **figure 4.20** présente la variation du taux de transformation du verre en surface et en profondeur en fonction du temps de recuit. Le taux est obtenu en divisant l'intensité normalisée en aire du pic le plus intense (à 520 cm^{-1}) à chaque temps de recuit par l'intensité de ce même pic à l'état final.

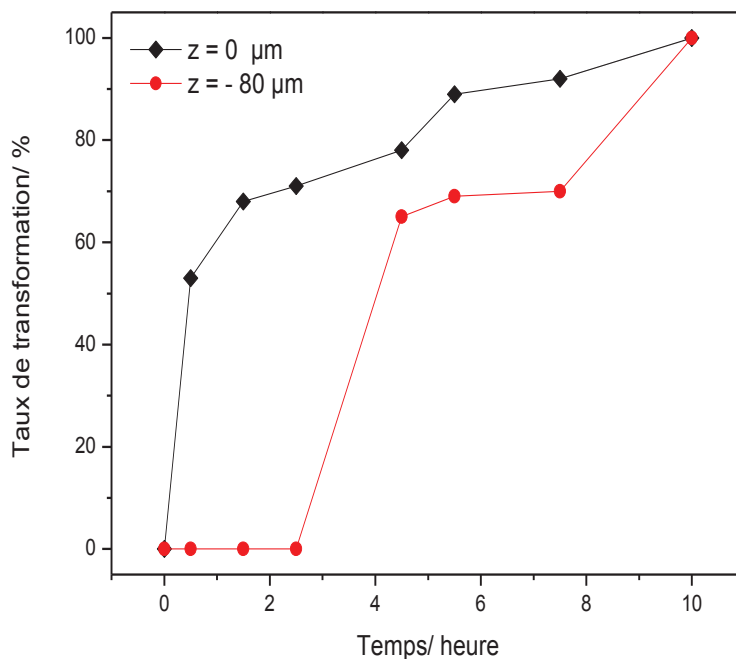


Figure 4.20 : Taux de transformation en surface ($z = 0\mu\text{m}$) et en profondeur ($z = -80\mu\text{m}$) du verre LSCAS après différents temps de recuit à 900°C .

L'évolution de taux de transformation est proportionnelle à l'évolution du pic intense à 520 cm^{-1} dans les spectres Raman (**Figure 4.19**). Cette observation permet de conclure que la cristallisation est autant plus lente en profondeur ($z = -80\mu\text{m}$) qu'en surface ($z = 0\mu\text{m}$).

Nous avons suivi la variation de l'intensité de la bande la plus intense à 520 cm^{-1} en fonction de la profondeur de la focalisation pour les deux échantillons vitrocéramiques GC7 (7,5) et GC7 (10). Pour ce faire des profils Raman en profondeur ont été réalisés pour chacun de ces vitrocéramiques et le protocole consiste à faire enregistrer des spectres Raman en focalisant selon z dans la zone ($z = -250\text{--}100\mu\text{m}$) par pas de $5\mu\text{m}$.

Sur la **figure 4.21** est présenté le profil réalisé sur l'échantillon GC7(10). Tous les spectres Raman ont été normalisés par l'air dans la région $200-1200\text{ cm}^{-1}$ après avoir corrigés par une ligne de base. Nous pouvons remarquer que l'intensité de la bande à 520 cm^{-1} devient plus intense pour des focalisations proches de la surface ($z = 0\text{ }\mu\text{m}$).

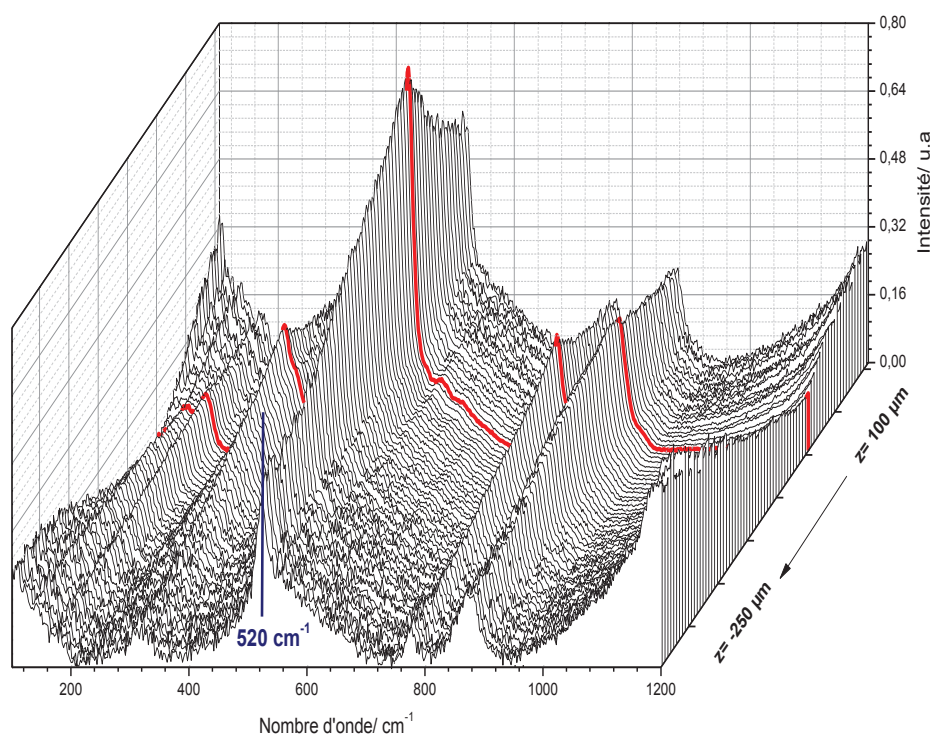


Figure 4.21 : Profils Raman de la vitrocéramique GC7(10) obtenu en focalisons dans la gamme $z = -250-100\text{ }\mu\text{m}$. Les spectres Raman ont été acquis par un pas de $5\text{ }\mu\text{m}$. Le spectre Raman en rouge correspond à la focalisation en surface ($z = 0\text{ }\mu\text{m}$).

Dans la **figure 4.22** est présentée la variation de l'intensité de ce pic en fonction de la focalisation pour les deux échantillons vitrocéramique GC7 (7.5) et GC7(10). L'observation montre que le processus de cristallisation n'évolue plus au-delà de 7 h et 30 minutes de recuit dans la zone proche de la surface ($-25 -0\text{ }\mu\text{m}$) alors que pour des focalisations portées au-dessous de la surface ($< -25\text{ }\mu\text{m}$) l'évolution est encore remarquable avec une légère augmentation de l'intensité pour le recuit pendant 10 h.

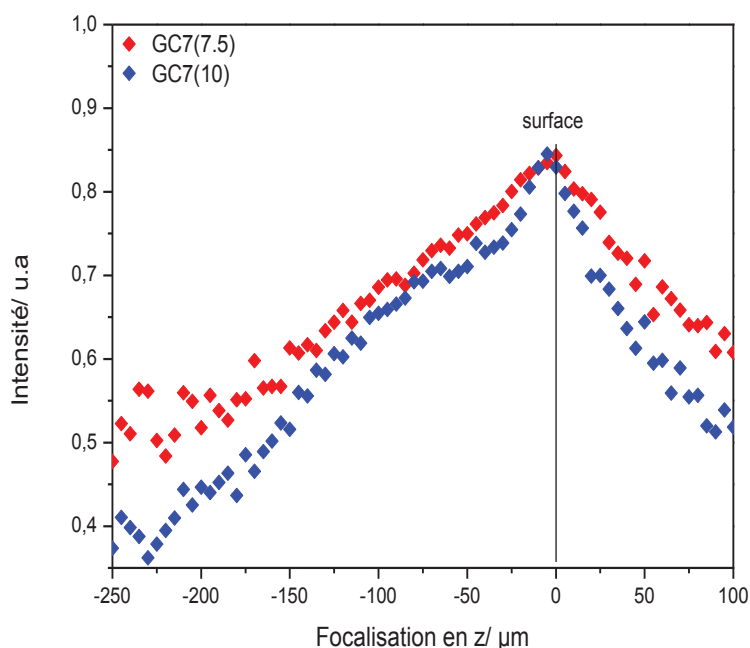


Figure 4.22 : Variation de l'intensité du pic Raman à 520 cm^{-1} en fonction de la focalisation ($z = -250\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$) dans les vitrocéramiques GC7 (7.5) et GC7 (10).

Ces observations confirment les résultats observés dans les spectres de diffusion Raman (**Figure 4.19**) ainsi, l'évolution observée au-dessous de la surface signifie bien que la cristallisation en surface qui avance avec l'augmentation du temps de recuit. Le processus de cristallisation se produit à la surface et correspond typiquement à une nucléation hétérogène.

Afin de valider la phase cristallisée dans la vitrocéramique GC7 (10) par la spectroscopie de diffusion Raman et attribuer ainsi leur modes de vibration correspondants, une comparaison a été réalisée avec un échantillon naturel de type mayenite. L'échantillon naturel est un chloromayenite : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{Cl}_2]$ et son spectre Raman est disponible sur RRUFF au numéro de référence : R130063. La superposition des spectres Raman est donnée dans la **figure 4.23**.

La structure des minéraux de mayenite $\text{Ca}_{12}\text{T}_{14}\text{O}_{33}$ ($\text{T} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Si}^{4+} \dots$) est basée sur un environnement tétraédrique $\{\text{T}_{14}\text{O}_{32}\}$ qui forme 6 cages structurales par maille. Les 32 atomes d'oxygènes sont liés au calcium et l'aluminium qui forment entre eux 6 cages et un atome d'oxygène (33) libre « free oxygen » distribué sur les sites interstitiels des cages [26].

Dans le cas d'une chloromayenite [33], un atome d'oxygène et une case vacante dans les cages de la mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$ [$\square_5\text{O}$] sont remplacés par deux atomes Cl^- coordonnés avec deux atomes Ca^{2+} pour l'équilibre des charges.

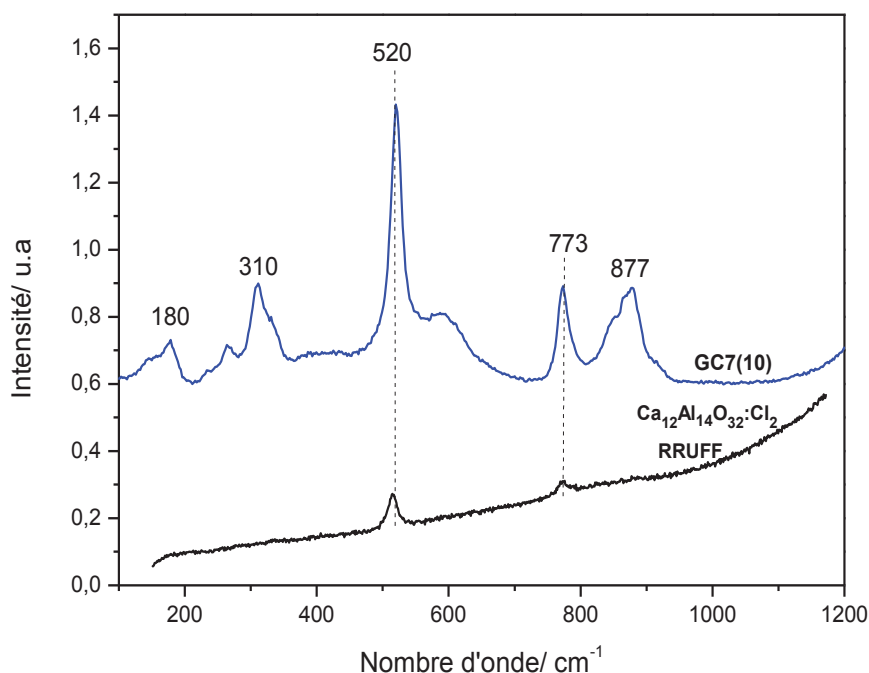


Figure 4.23 : Spectres de diffusion Raman de la vitrocéramique GC7(10) et de la mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:\text{Cl}_2$ (RRUFF).

L'observation montre que les deux pics Raman les plus intenses à 520 et à 773 cm^{-1} , observés dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC7(10), apparaissent dans le spectre de l'échantillon de référence ce qui confirme bien la cristallisation de la phase mayenite dans la vitrocéramique GC7(10).

L'attribution des modes vibrationnels de la phase mayenite formée dans la vitrocéramique GC7(10) a été réalisée en se référant aux travaux d'Eufinger et al. [32] sur des différentes mayenites synthétisées ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:\text{O}$, Cl_2 , F_2 , S). L'attribution des bandes obtenues dans le spectre Raman de la vitrocéramique GC7(10) sont regroupés dans le **tableau 4.5**.

Le spectre Raman de la mayenite présente plusieurs modes de vibration dans la gamme 150-1000 cm^{-1} et la plupart sont attribués au mode de vibrations Al-O de l'environnement $\{\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\}$ tétraédrique.

Le mode de vibration le plus dominant vers 520 cm^{-1} est attribué au mode de vibration symétrique ν_s (Al-O-Al) et qui correspond à la vibration d'un atome oxygène pontant entre les tétraèdres AlO_4 . Les modes de vibration à haute fréquences observés à 880 et 770 cm^{-1} sont attribués respectivement au mode de vibration d'élongation antisymétrique ν_{as} (Al-O) et symétrique ν_s (Al-O) des liaisons Al-O dans les tétraèdres AlO_4 . Les pics observés dans la région basse fréquence ($150 - 400\text{ cm}^{-1}$) sont attribués au mode de vibrations Ca-O dans les cages tétraédriques. Eufinger et al [32] ont montré que la substitution d'un atome d'oxygène par Cl_2 , F_2 et par S, n'entraîne pas une modification dans les bandes Raman seulement, dans le cas du composé $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}:\text{S}$, ils ont montré l'apparition de deux nouveaux pics intenses vers 218 et 637 cm^{-1} qui restent encore non identifiés

Tableau 4.5 : Attribution des bandes observées dans le spectre de diffusion Raman de la vitrocéramique GC7 (10).

| Position/ cm^{-1} | Attribution |
|----------------------------|----------------------|
| 180 | Ca-O |
| 310 | Ca-O |
| 520 | ν_s (Al-O-Al) |
| 773 | ν_s (Al-O-Al) |
| 877 | ν_{as} (Al-O-Al) |

ν_s : mode d'élongation symétrique ; ν_{as} : mode d'élongation anti-symétrique.

L'attribution des modes vibrationnels de la vitrocéramique GC7(10) a permis de mettre en évidence la formation de la phase mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: la présence des groupements tétraédriques AlO_4 ont été identifiés par la présence des liaisons Al-O-Al (intense à 520 cm^{-1}) et confirmée par comparaison avec le spectre Raman de référence (RRUFF) de la chloromayenite. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X qui ont montré que la phase mayenite est la phase principale formée dans la vitrocéramique GC7(10).

4.3 Propriétés de luminescence des vitrocéramiques alumino-silicatées de calcium dopées à l'euporium

Cette partie a pour but de mettre en évidence l'effet de la cristallisation sur les propriétés de luminescence de l'euporium dans les échantillons vitreux. Rappelons que l'euporium existe dans deux états de valence Eu^{3+} et Eu^{2+} dans les verres de départ. L'étude des propriétés de luminescence repose sur la réalisation des spectres d'émission à différentes longueurs d'excitation afin de suivre l'évolution de l'émission des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} en fonction de l'avancement de la cristallisation. En ce qui concerne l'ion Eu^{3+} , l'étude de ses propriétés de luminescence comme sonde ponctuelle, s'avère efficace pour explorer les différents sites occupés après cristallisation. Ces résultats seront confirmés par des mesures de spectroscopie d'émission sous excitation sélective et par la mesure du déclin de luminescence. En ce qui concerne l'ion Eu^{2+} , grâce à sa large émission dans le domaine de visible, étudier ses spectres d'émission combinés avec ceux de l'ion Eu^{3+} sera une application aux diodes LED de la lumière blanche.

4.3.1 Vitrocéramique GC34

4.3.1.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+}

4.3.1.1.1 Emission sous excitation non sélective

La **figure 4.24** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial CAS34 et dans les vitrocéramiques GC34 en fonction du temps de recuit à 900°C obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante. Afin de pouvoir comparer ces derniers, les spectres ont été normalisés sur l'intensité maximale de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

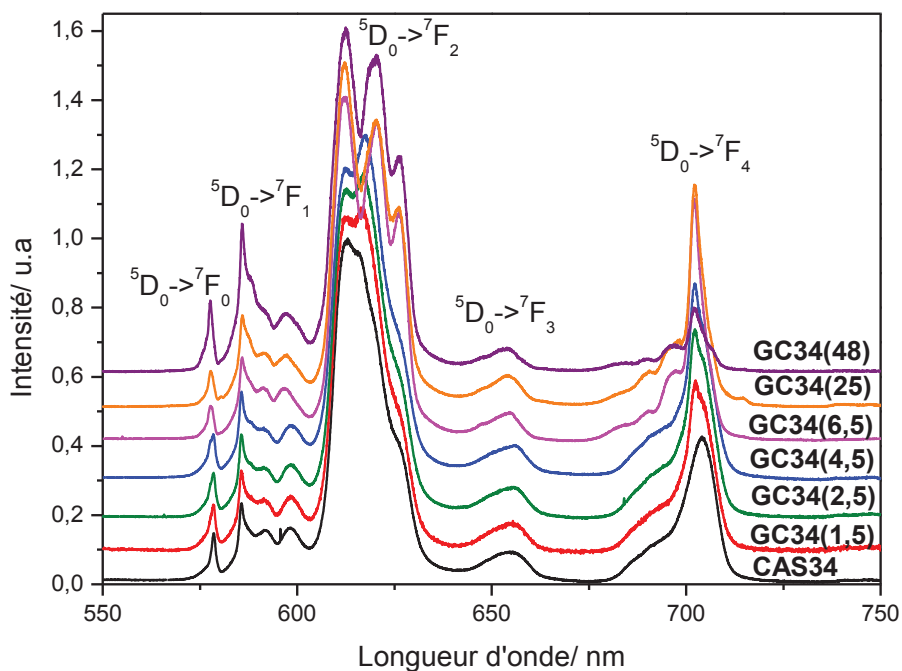


Figure 4.24 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 et dans les vitrocéramiques GC34 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante.

Sur ces spectres, sont représentées les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ à 4) de l'ion Eu^{3+} dont les maximums d'intensité sont, respectivement, positionnés à 578, 592, 613 et 702 nm. Pour cette excitation, aucune bande caractéristique des transitions $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} n'est observée.

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est dominante dans tous les spectres d'émission. Cette transition a tendance à être beaucoup plus intense quand l'ion Eu^{3+} occupe des sites non symétriques [34]. Après recuit, les spectres d'émission sont radicalement changés par rapport au spectre du verre initial. Ce changement est clairement observé dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dont les composantes Stark deviennent plus structurés et mieux résolues. Cela montre, d'une part qu'une partie des ions Eu^{3+} est incorporée dans les cristaux formés dans les vitrocéramiques GC34 et d'autre part qu'une partie des ions Eu^{3+} est restée dans la matrice vitreuse après cristallisation. Ce changement est plus important lorsque le temps de recuit atteint 48 h dans la vitrocéramique GC34(48) dans laquelle la cristallisation devient pratiquement complète. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, dipolaire électrique, dépend fortement de la symétrie de l'environnement de l'ion Eu^{3+} alors que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ qui est dipolaire magnétique est quasi indépendante de l'environnement [35]. C'est pourquoi le rapport d'asymétrie R est une bonne mesure de la symétrie de l'environnement de la terre rare et les valeurs les plus élevées de R indiquent une faible symétrie. Sur la **figure 4.25** est présentée la variation du rapport R dans le verre initial CAS34 et les vitrocéramiques GC34 en fonction du temps de recuit.

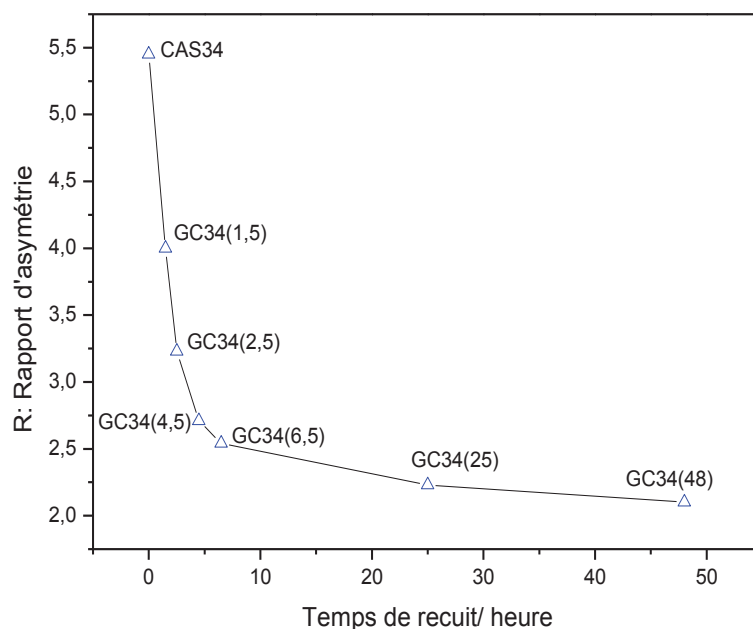


Figure 4.25 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial CAS34 et les vitrocéramiques GC34 pour différents temps de recuit.

Les valeurs de R calculées sont égales 5,4 dans le verre CAS34 et 4,0 ; 3,2 ; 2,7 ; 2,5 ; 2,2 et 2,1 respectivement pour les échantillons vitrocéramiques GC34 (1,5-48). Les valeurs du rapport d'asymétrie sont supérieures à l'unité, ce qui signifie que les ions Eu^{3+} occupent des sites non-centrosymétriques [36]. La diminution progressive de R avec l'augmentation de la durée du traitement thermique, est une preuve de l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement plus symétrique dans les cristaux [36].

Rappelons que la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ n'est pas décomposée par l'effet du champ cristallin et ceci permettra le dénombrement des sites occupés par l'ion Eu^{3+} . En effet, le nombre de raies observées dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ est égal au nombre des sites cristallographiques occupés par l'ion Eu^{3+} . Sur la **figure 4.26** est présenté un zoom dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (570- 582) de l'ion Eu^{3+} réalisé sur les spectres d'émission dans le verre CAS34 et les vitrocéramiques GC34.

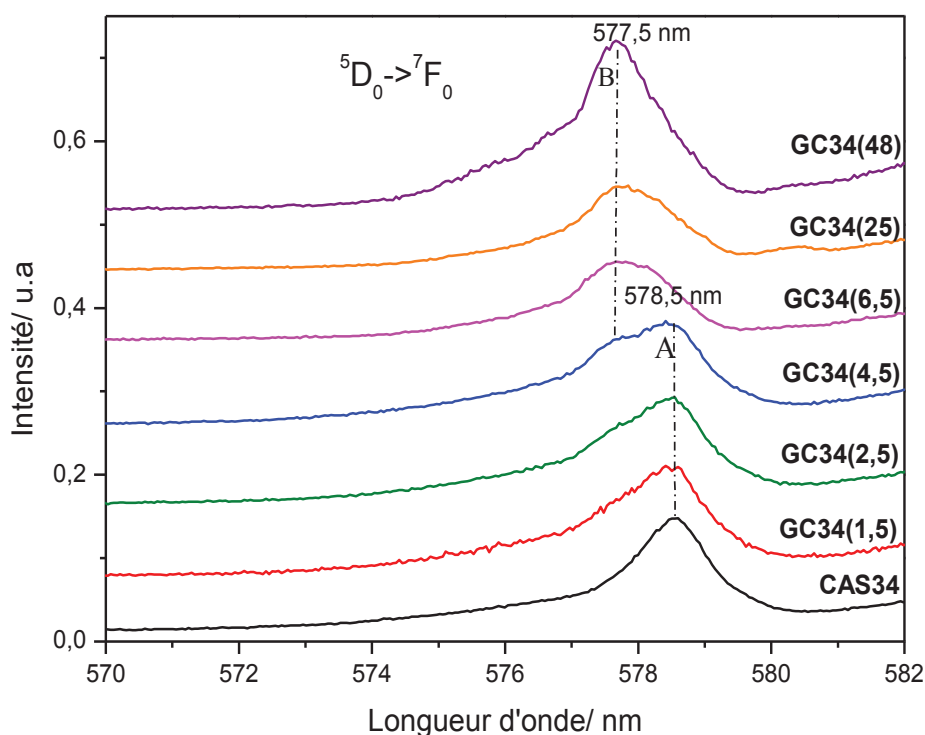


Figure 4.26 : Domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre CAS34 et des vitrocéramiques GC34 pour différents temps de recuit à 900°C.

Il est à noter la présence d'une bande large centrée à 578,5 nm nommée A pour le verre CAS34 et les vitrocéramiques GC34 (1,5-4,5). Après augmentation du temps de recuit, nous remarquons l'apparition d'une seconde bande centrée à 577,5 nm nommée B. L'intensité de la bande large A diminue de manière significative et elle devient secondaire pour les vitrocéramiques à temps de recuit plus élevés : 25 h et 48 h. L'existence d'une et de deux bandes (A et B) de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ avec l'augmentation de la durée du traitement thermique pourrait suggérer que les ions Eu^{3+} sont incorporés dans la phase cristalline formée avec un changement de son environnement local. Il est possible que l'ion Eu^{3+} tend à s'incorporer dans la phase cristalline majoritaire (mélilite : $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$). Ce dernier peut occuper uniquement le site de calcium dans la phase cristalline parce que son rayon ionique ($r = 125$ pm, $CN = 8$) est proche de celui de Ca^{2+} ($r = 112$ pm, $CN = 8$) alors que, pour les ions Al^{3+} ($r = 39$ pm) et Mg^{2+} ($r = 57$ pm) en coordinance quatre, leur rayons ioniques sont relativement petits [37].

4.3.1.1.2 Emission sous excitation sélective dans le niveau 5D_0

Les spectres d'affinement de raie de luminescence de l'ion Eu^{3+} de la vitrocéramique GC34 (48) obtenus à 77 K sous excitation à différentes longueurs d'onde (entre 573 et 580 nm) dans la bande d'absorption $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ sont représentés sur la **figure 4.27**.

Les spectres d'émission présentent diverses caractéristiques en fonction de la longueur d'onde d'excitation, en particulier pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. L'effet d'affinement est bien évident en particulier pour les grandes longueurs d'onde (supérieure à 576 nm) dont la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ devient symétrique alors que pour des longueurs d'onde inférieures à 576 nm, ces trois composantes Stark ne sont pas bien discernables. Parallèlement à la variation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, on remarque aussi que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ change en forme avec inversion de ses bandes suite à la variation de la longueur d'onde d'excitation. Ces observations sont pratiquement identiques que dans le cas du verre CAS34, ce qui suggère une distribution de sites de l'ion Eu^{3+} .

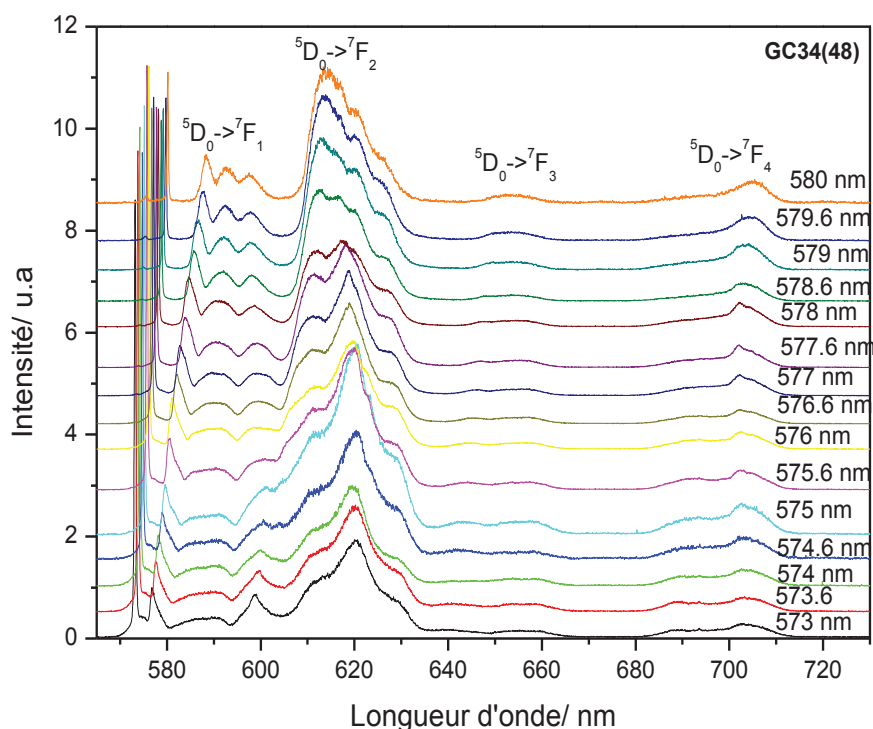


Figure 4.27 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans la vitrocéramique GC34 (48) sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K.

Il est à souligner aussi que les spectres d'émission ne sont pas structurés et présentent des transitions en particulier, les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ qui sont pratiquement larges et identiques aux spectres observés dans le cas du verre CAS34. Ceci prouve bien que les ions Eu^{3+} occupent des environnements proches à celui dans le verre. On se référant à la **figure 4.26**, il est possible d'attribuer le site nommé B (à 577,5 nm) à un environnement cristallin et vitreux occupé par l'ion Eu^{3+} . La présence d'une bande large pour ce site laisse difficile à différencier entre ces deux environnements. Dans la **figure 4.27**, les spectres d'émission obtenus suite à une excitation proche à 577,5 nm (site B) (entre 576,6 et 577,6 nm) sont pratiquement semblables et présentent des raies d'émission structurés, en particulier, pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Cette observation implique que cette zone est caractéristique d'un environnement majoritairement cristallin occupé par les ions Eu^{3+} . Pour les excitations en dehors de ce domaine, les spectres d'émission caractérisent un environnement majoritairement amorphe (vitreux) occupé par les ions Eu^{3+} .

4.3.1.1.3 Déclin de luminescence

La **figure 4.28** présente le déclin de luminescence du niveau excité 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) à 300 K et 77 K. Les profils du déclin ont été enregistrés en excitant à 532 nm et en observant au maximum de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$).

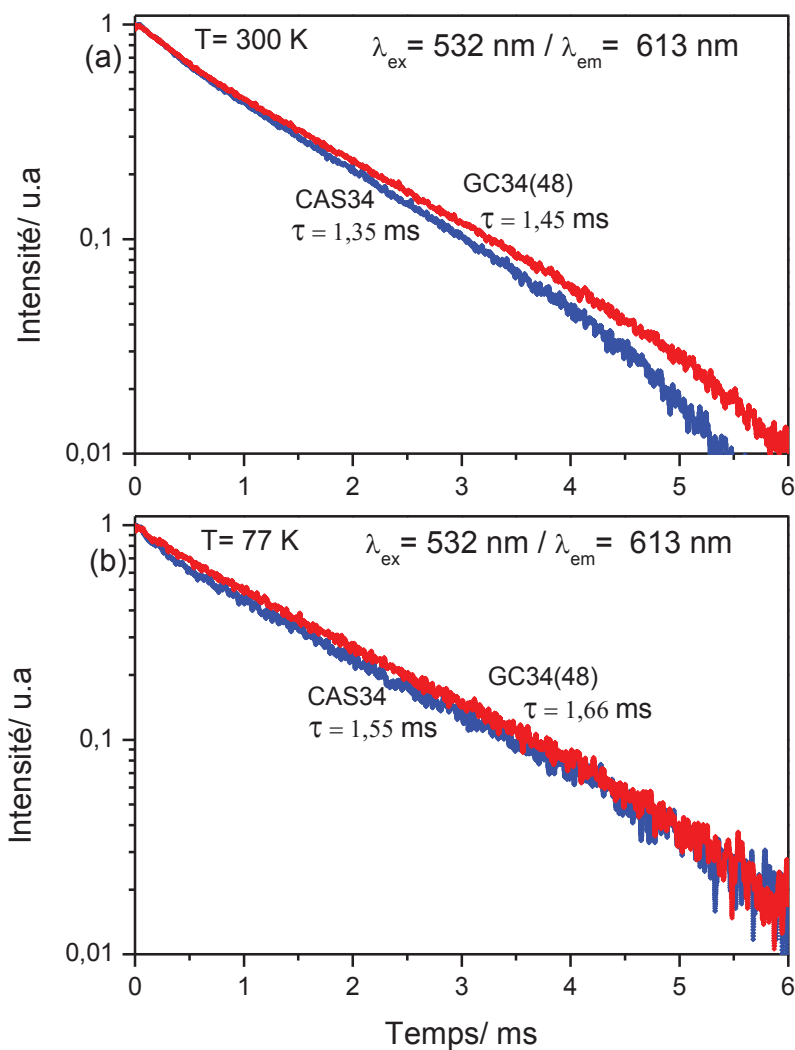


Figure 4.28 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) à 300K (a) et à 77K (b).

Les profils du déclin de luminescence, tracés sur une échelle semi-logarithmique sont purement exponentiels et par conséquent, tous les déclins ont été ajustés par une seule exponentielle. Les durées de vie τ du niveau 5D_0 de Eu^{3+} calculées sont égales à 1,35 ms à 300 K et 1,55 ms à 77 K pour le verre CAS34 et 1,45 ms à 300 K et 1,66 ms à 77 K pour la vitrocéramique GC34(48). Quelle que soit la température d'enregistrement, la durée de vie de l'ion Eu^{3+} augmente légèrement en passant du verre à la vitrocéramique ce qui reflète la modification de l'interaction phononique causée par la cristallisation et la plus haute symétrie par rapport à la phase vitreuse. Cette observation suggère bien que l'ion Eu^{3+} s'incorpore dans les phases cristallines, en particulier dans la phase mélilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ majoritaire. Nous remarquons aussi que les durées de vie pour les échantillons verre et vitrocéramique sont plus élevées à 77K qu'à température ambiante ce qui s'explique par le fait que l'interaction phononique est plus importante à la température ambiante qu'à basse température [38].

4.3.1.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+}

4.3.1.2.1 Emission sous excitation à 473 nm

La **figure 4.29** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 et dans les vitrocéramiques GC34 en fonction du temps de recuit à 900°C obtenus suite à une excitation continue à 473 nm. Les spectres ont été normalisés par rapport au maximum de l'intensité (**Figure 4.29.b**). Tous les spectres d'émission présentent une bande large dans le domaine 480-900 nm attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} . Pour le verre CAS34, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} est centrée à 580 nm avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 4568 cm^{-1} . En outre, il est possible de constater l'existence de pics étroits entre 570 et 750 nm dû aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1-4$) de l'ion Eu^{3+} avec une dominance de la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (**Figure 4.29.b**). Cependant, on remarque bien que l'émission de l'ion Eu^{2+} est beaucoup plus efficace par rapport à l'émission de l'ion Eu^{3+} . Cet effet peut être expliqué par le procédé de préparation du verre initial qui a été réalisée sous une atmosphère "vide" et, par conséquent, l'euporium est principalement sous sa forme divalente. En outre, l'influence de la teneur en silice sur le rapport $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ a été plus largement étudiée par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) [39].

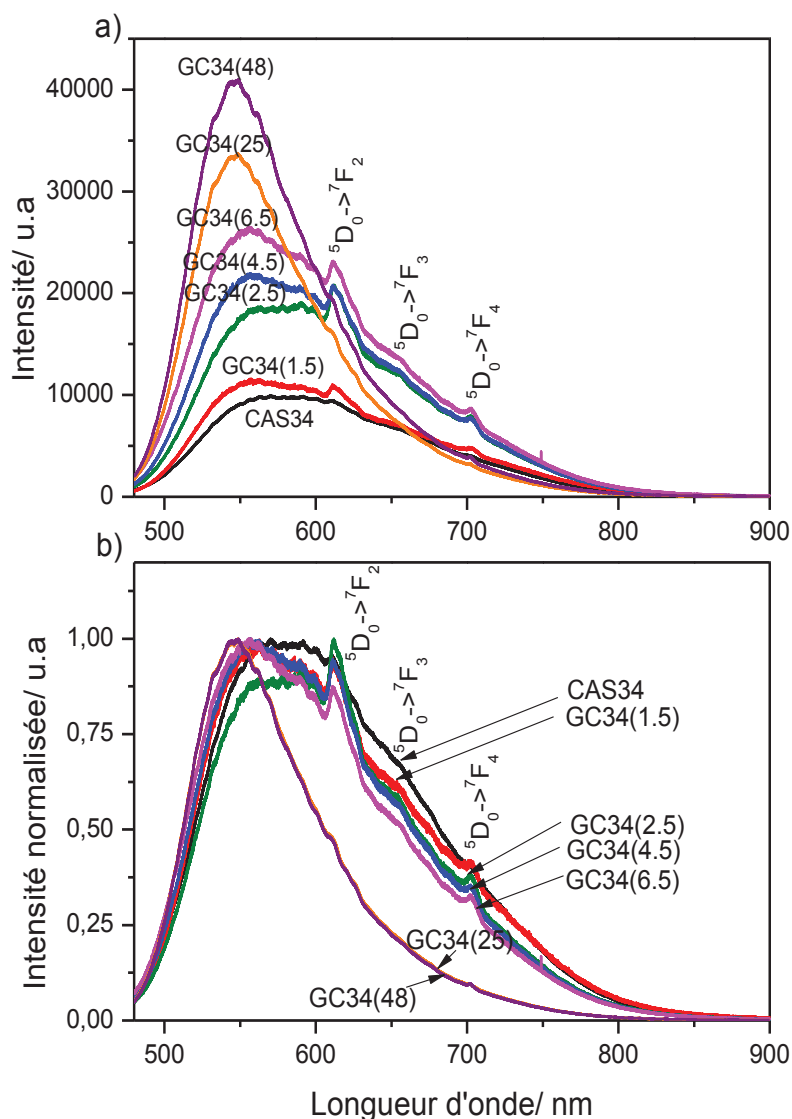


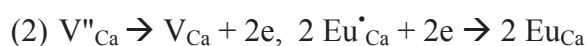
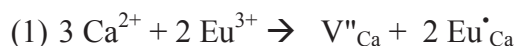
Figure 4.29 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre CAS34 et les vitrocéramiques GC34 obtenus suite à une excitation continue à 473 nm. (a) spectres non normalisés. (b) spectres normalisés aux maximum d'intensité d'émission.

Après recuit, l'intensité des transitions de l'ion Eu^{3+} diminue tandis que, celle des transitions de l'ion Eu^{2+} augmente de façon remarquable avec un déplacement vers les faibles longueurs d'onde (région du bleu) avec l'accroissement de la durée de traitement thermique. Pour la vitrocéramique GC34(48), la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (FWHM = 3000 cm^{-1}) centrée à 545 nm, est proche de la bande d'émission de la mélilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ [40]. Pour l'anorthite dopée Eu^{2+} [41], il a été montré que la bande d'émission large de l'ion Eu^{2+} est

située entre 420 et 475 nm, ce qui est loin de la bande d'émission dans l'échantillon GC34(48). La diminution de la largeur à mi-hauteur et le décalage vers les basses longueurs d'onde (bleu-shift) de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} après recuit, sont dues à la variation du champ cristallin au long du processus de cristallisation. Ainsi, l'environnement de l'ion Eu^{2+} devrait être différent dans la matrice vitreuse et dans les cristaux [42].

L'augmentation de l'intensité de l'ion Eu^{2+} peut être interprétée comme suit. L'ion Eu^{3+} peut substituer en premier lieu l'ion Ca^{2+} dans la phase cristalline majoritaire (melilite : $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$) (**Figure 4.6**) parce que son rayon ionique ($r = 107$ pm, CN= 8) est proche de celui de l'ion Ca^{2+} ($r = 112$ pm, CN = 8) et il ne correspond pas aussi à la coordination à quatre de l'ion Al^{3+} ($r = 39$ pm) et l'ion Mg^{2+} ($r = 57$ pm) [37]. La réduction partielle de l'ion Eu^{3+} à l'ion Eu^{2+} se produit dans la phase vitreuse non traitée et ensuite continue pendant le recuit et la cristallisation. Par conséquent, l'ion Eu^{2+} ($r = 125$ pm, CN = 8) remplacera progressivement l'ion Eu^{3+} dans la phase cristalline.

La réduction de l'ion Eu^{3+} dans l'air a été observée dans des verres [43] et des vitrocéramiques [44] dopés à l'euporium. Le modèle de défaut de substitution ou de compensation de charge a été proposé pour expliquer ce phénomène de réduction [43-44]. Quand les ions Eu^{3+} sont dopés dans des cristaux, ils remplaceront les ions Ca^{2+} . Afin de maintenir l'équilibre de charge, deux ions Eu^{3+} sont nécessaires pour substituer trois ions Ca^{2+} et par conséquent, une lacune négative (V''_{Ca}) et deux défauts positifs de $\text{Eu}^{\bullet}_{\text{Ca}}$ seront créés par chaque substitution des ions Eu^{3+} . La lacune négative (V''_{Ca}) agit alors en tant que donneur d'électrons tandis que, les deux défauts deviennent accepteur d'électrons. Par conséquent, les charges négatives dans la lacune (V''_{Ca}) sont transférées aux ions des sites Eu^{3+} ($2 \text{Eu}^{\bullet}_{\text{Ca}}$) et réduire ainsi Eu^{3+} aux ions Eu^{2+} . Le processus de la réduction peut être présenté dans les équations suivantes :



En conséquence, l'ion Eu^{3+} est réduit en ions Eu^{2+} avec la cristallisation des cristaux dans les vitrocéramiques GC34 pendant le recuit.

Conformément à notre résultat, il est à conclure que l'amélioration de l'émission ainsi que le déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} dans les vitrocéramiques GC34 (25-48) vers le domaine de l'émission du composé $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ suggère que, la plupart des ions Eu^{2+} entrent dans la phase cristalline majoritaire $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ après réduction de l'ion Eu^{3+} pendant la cristallisation.

4.3.1.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm)

La **figure 4.30** présente les spectres d'émission (normalisés) de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) obtenus suite à une excitation continue LED (405 nm).

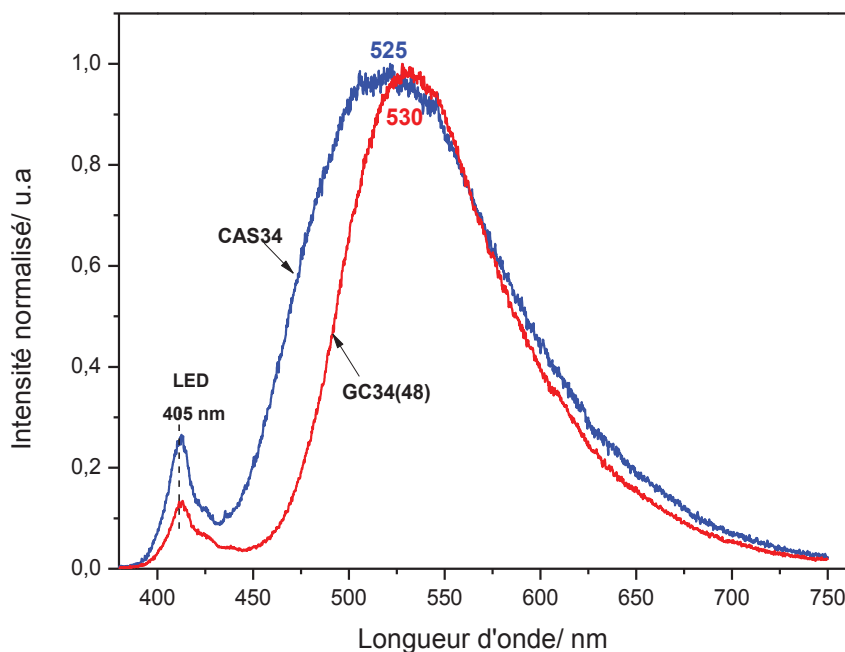


Figure 4.30 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) obtenus suite à une excitation continue LED (405 nm).

Tous les spectres présentent une bande large dans le domaine 440-780 nm attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} . A cette excitation, on remarque l'absence des transitions $4f \rightarrow 4f$ correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} . Pour le verre initial, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (FWHM = 4400 cm^{-1}) est centrée à 525 nm. En comparant avec la bande d'émission Eu^{2+} (centrée à 580 nm) obtenue suite à une excitation 473 nm (**Figure 4.29**) dans le verre CAS34, il est potentiellement possible d'ajuster l'émission du vert (525 nm) à l'orange (580 nm) en modifiant l'excitation de l'UV-bleu (405 nm) au bleu (473 nm). L'ajustement de l'émission de l'ion Eu^{2+} en modifiant la longueur d'onde d'excitation a été largement étudié dans des verres alumino silicatés de calcium [45].

Après recuit, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (FWHM = 3250 cm^{-1}) de la vitrocéramique GC34(48) a été décalée vers une longueur d'onde plus élevée (530 nm) contrairement à celle

observée sous excitation à 473 nm où la bande d'émission a été déplacé vers une longueur d'onde inférieure (bleu-shift) (**Figure 4.29**).

La diminution de la largeur à mi-hauteur après recuit est vérifiée aussi à 405 nm, ce qui suggère bien le changement de l'environnement de l'ion Eu^{2+} en passant d'une matrice vitreuse à une matrice cristalline après cristallisation. L'absence du déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} vers le bleu en comparant avec celui obtenu à 473 nm peut être expliquée par la présence de différents sites dans la vitrocéramique tous excités à plus haute énergie (405 nm).

4.3.1.2.3 Déclin de luminescence

La **figure 4.31** présente les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} obtenus suite à une excitation à 405 nm et en observant au maximum de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$) à température ambiante.

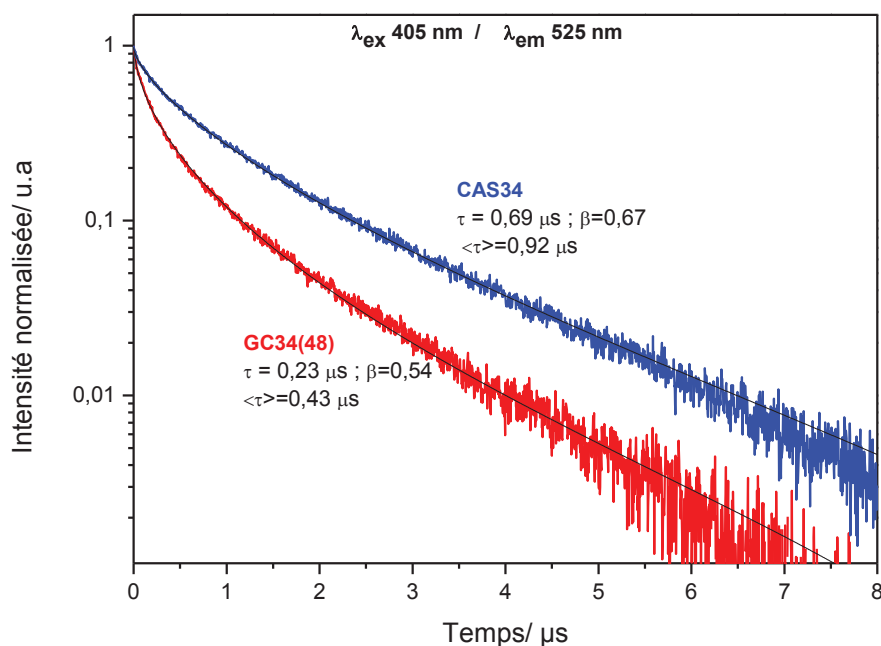


Figure 4.31 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$) dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48) à température ambiante.

Tous les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 ainsi que dans la vitrocéramique sont non exponentiels, analogues aux résultats obtenus pour les différents

échantillons vitreux. Les profils peuvent être ajustés par une fonction à double exponentielle attestant la présence d'au moins deux sites d'émission de l'ion Eu^{2+} . La durée de vie τ de l'ion Eu^{2+} calculée à partir de la fonction exponentielle étirée (présentée dans le chapitre 3) est égale à 0,69 μs ($\beta = 0,67$) dans le verre CAS34 et 0,23 μs ($\beta = 0,54$) dans la vitrocéramique CAS34(48). La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ aussi calculée est égale à 0,92 et 0,43 μs respectivement dans le verre CAS34 et la vitrocéramique GC34(48). Les résultats montrent que la durée de vie est plus courte dans la vitrocéramique que celle dans le verre.

La diminution de la durée de vie peut être expliquée, soit par une plus courte durée de vie radiative dans les cristaux formés (dû au champ cristallin plus fort, ou à une augmentation de l'indice de réfraction) ou, soit par la possibilité de l'existence d'un mécanisme de transfert d'énergie de l'ion Eu^{2+} à l'ion Eu^{3+} . En effet, la probabilité de transfert d'énergie découlant de l'interaction dipôle électrique [46] est inversement proportionnelle à r_{D-A}^6 , où r_{D-A} est la distance entre un ion donneur (Eu^{2+} dans notre cas) et un ion accepteur (Eu^{3+} dans notre cas). La distance plus courte entre les ions europium conduit à une amélioration d'énergie de transfert à partir de l'ion Eu^{2+} qui est due à l'enrichissement de l'ion Eu^{2+} et l'ion Eu^{3+} dans la phase cristalline précipitée (phase melilite majoritaire). Ce processus dépeuple les ions Eu^{2+} excités beaucoup plus dans la vitrocéramique que dans le verre ainsi, la durée de vie de l'ion Eu^{2+} dans la vitrocéramique est plus courte que celle de l'ion Eu^{2+} dans le verre.

4.3.2 Vitrocéramique GC50

4.3.2.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+}

4.3.2.1.1 Emission sous excitation non sélective

L'évolution des spectres d'émissions de l'ion Eu^{3+} en fonction de la cristallisation a été suivie dans l'échantillon verre CAS50. La **figure 4.32** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre initial CAS50 et dans les vitrocéramiques GC50 en fonction du temps de recuit à 900°C. L'excitation a été réalisée à 532 nm à la température ambiante. Tous les spectres ont été normalisés sur l'intensité maximale de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

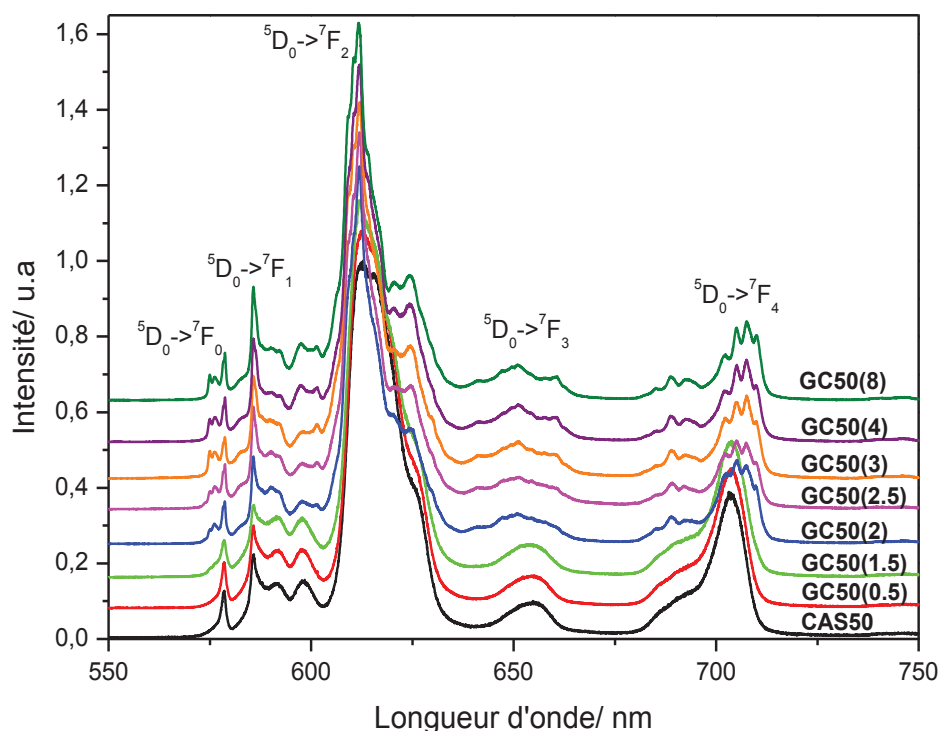


Figure 4.32 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et dans les vitrocéramiques GC50 obtenus sous une excitation continue à 532 nm à température ambiante

Tous les spectres présentés montrent les différentes transitions $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Eu^{3+} associés aux premières transitions issues du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux du multiplet fondamental $^7\text{F}_j$ dont les maximaux d'intensité sont positionnés comme suit : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (585 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650 nm) et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (704 nm).

Après recuit, les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} sont remarquablement changés par rapport au spectre au spectre d'émission du verre initial. Ce changement est clairement observé particulièrement dans la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dont les composantes Stark deviennent plus structurées et mieux résolues. En principe, ces observations peuvent être le résultat soit d'une diffusion multiple où à l'augmentation du rendement quantique éventuellement causée par l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement cristallin. Ce changement commence à apparaître lorsque le temps de recuit atteint 2 h dans la vitrocéramique GC50(2) dans laquelle les ions Eu^{3+} commencent à s'incorporer dans les phases cristallines formées.

La **figure 4.33** présente la variation du rapport R dans le verre initial CAS50 et les vitrocéramiques GC50 en fonction du temps de recuit à 900°C.

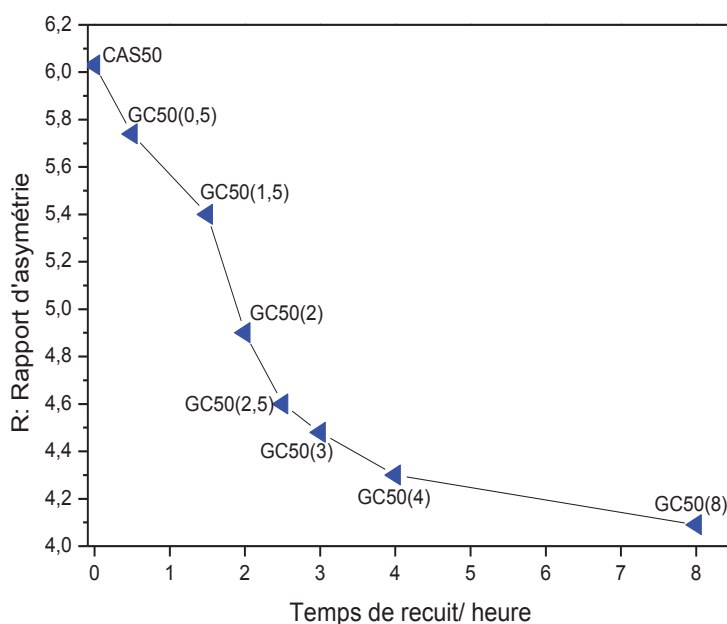


Figure 4.33 : Rapport d'asymétrie de l'ion Eu^{3+} dans l'échantillon verre initial CAS50 et les vitrocéramiques GC50 pour différents temps de recuit.

Les valeurs de R calculées sont égales 6 dans le verre CAS50 et 5,7 ; 5,4 ; 4,9 ; 4,6 ; 4,5 ; 4,3 et 4,1 respectivement pour les échantillons vitrocéramique GC50 (0.5-8). On remarque que la valeur R diminue progressivement avec l'augmentation de la durée de recuit. Cette observation est une preuve de l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement plus symétrique dans les cristaux.

Comme nous avons montré dans le cas des vitrocéramiques GC34, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ reste toujours large ainsi, on ne peut pas attribuer tous les sites occupés par l'ion Eu^{3+} après cristallisation dans le verre CAS50 à des sites cristallins. Cela conduit à penser, d'une part qu'une partie des ions Eu^{3+} est incorporée dans les cristaux formés dans les vitrocéramiques GC50 et d'autre part qu'une partie des ions Eu^{3+} est restée dans la matrice vitreuse après cristallisation. Pour une meilleure visualisation, un zoom dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} est donné dans la **figure 4.34**.

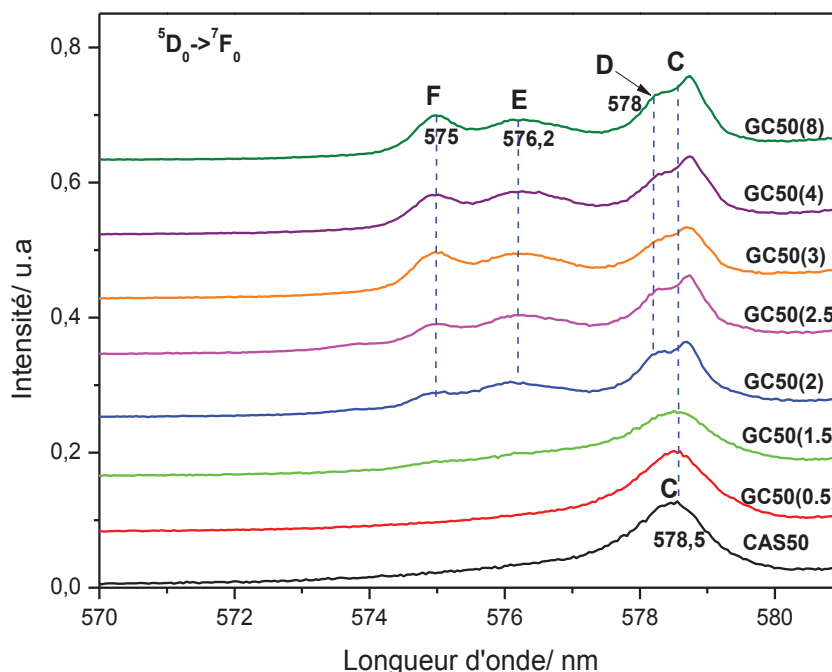


Figure 4.34 : Domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre CAS50 et des vitrocéramiques GC50 pour différents temps de recuit à 900°C.

Dans le verre initial CAS50, on observe la présence d'une bande centrée à 578,5 nm nommée site C. Ce domaine est attribué à un environnement vitreux occupé par les ions Eu^{3+} . Après 2h de recuit, cas de l'échantillon GC50(2), une légère décomposition a été observée dans le domaine de site C qui fait apparaître un nouveau site légèrement décalé vers 578 nm nommé D. Etant donnée la plus grande largeur de site C, nous l'attribuons encore à environnement vitreux dans les différentes vitrocéramiques alors que le site D ne peut être attribué qu'à un site cristallin.

Il est à noter aussi l'apparition de deux nouvelles bandes vers 576,2 et 575 nm nommées respectivement E et F. Ces deux sites augmentent légèrement en intensité avec l'augmentation du temps de recuit. Ces deux derniers, non observés avant recuit, sont évidemment attribués à un environnement cristallin occupé par les ions Eu^{3+} . Rappelons que la cristallisation dans le verre CAS50 a conduit à la formation de deux phases cristallines l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et la mélilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.75}\text{O}_7$ par conséquent, il est possible de penser, qu'une partie des ions Eu^{3+} est incorporée dans les sites de la phase anorthite alors qu'une autre partie est incorporée dans les sites de la phase mélilite.

Afin d'attribuer les sites D, E et F occupés par l'ion Eu^{3+} à leur phases cristallines, une comparaison dans le domaine $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ dans les spectres d'émission des verres CAS34 et CAS50 et des vitrocéramiques GC34(48) et GC50(8) est donnée dans la **figure 4.35**.

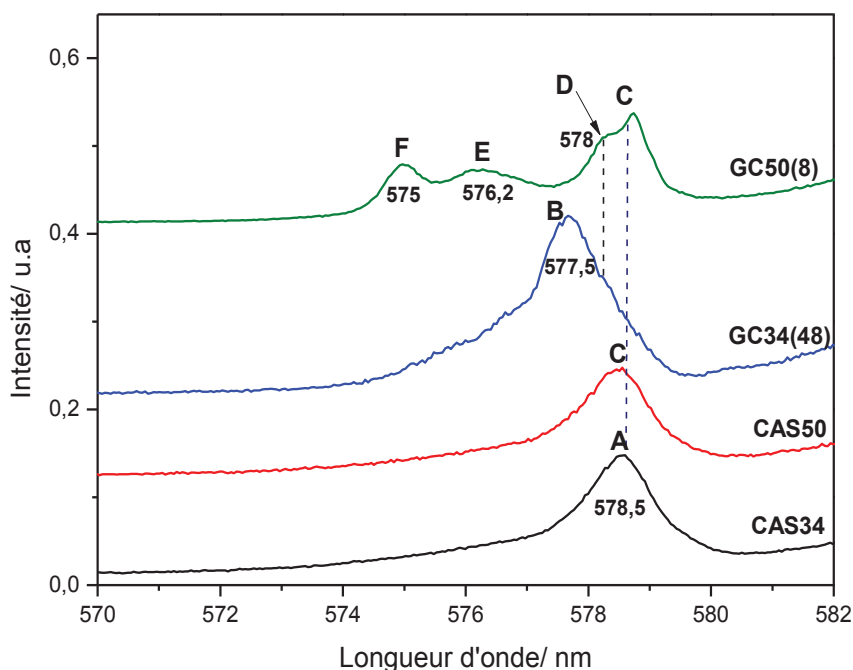


Figure 4.35 : Domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission des verres CAS34 et CAS50 et des vitrocéramiques GC34(48) et GC50(8).

Rappelons que nous avons attribué le site B dans le spectre de la vitrocéramique GC34 (48) à un environnement vitreux et un environnement cristallin dans lequel l'ion Eu^{3+} occupe les sites de Ca^{2+} de la phase mélilite (majoritaire). Dans le cas de la vitrocéramique GC50(8), l'apparition du site D dans le domaine proche du site B nous permet d'attribuer ce dernier à la phase mélilite. Le site C reste présent après cristallisation et il est attribué aussi à un environnement vitreux dans la vitrocéramique GC50(8). Les deux sites E et F observés dans la vitrocéramique GC50(8) n'ont pas été identifiés dans le spectre d'émission de la vitrocéramique GC34(48) pour cette raison, ces deux derniers sont évidemment attribués à la phase anorthite.

Pour le site D attribué à la phase mélilite, l'ion Eu^{3+} peut prendre uniquement les sites Ca^{2+} en raison de considération de la taille des rayons ioniques.

Dans la maille cristalline de l'anorthite [47], il ya quatre sites pour les ions Ca^{2+} , un type d'ion occupe un site octaédrique avec six oxygènes (CN= 6) et les autres occupent trois sortes de sites polyédriques avec sept atomes d'oxygènes (CN= 7) ayant des distances Ca-O différentes. Dans la maille anorthite, l'ion Eu^{3+} devrait occuper le site de calcium (**Figure 4.11**) parce que son rayon ionique ($r = 94,7$ pm quand CN = 6 et $r = 101$ pm quand CN = 7) est proche de celui de l'ion Ca^{2+} ($r = 100$ pm quand CN = 6, $r = 106$ pm quand CN = 7) alors que, pour les ions Al^{3+} ($r = 39$ pm) et Si^{4+} ($r = 26$ pm) en coordinance quatre, leur rayons ioniques sont relativement petits [37]. Ainsi, nous pouvons attribuer les deux sites E et F occupés par les ions Eu^{3+} dans la phase anorthite à deux sites distincts de l'ion Ca^{2+} ayant des coordinations six (CN= 6) et sept (CN= 7). Dexpert et al. [48] ont montré lors de leurs études sur des verres aluminoboro silicatés dopés Eu^{3+} que la force du champ cristallin augmente lorsque la distance entre ligand-cation diminue. Dans la maille anorthite, il a été rapporté que la distance entre Ca-O est grande quand la coordination est grande ($R_{\text{Ca-O}} \sim 2.45$ Å quand CN= 6, $R_{\text{Ca-O}} \sim 2.49 - 2.53$ quand CN = 7) [47]. Ainsi, on peut déduire que la force du champ cristallin augmente quand la coordination autour des sites Ca^{2+} diminue. La substitution de l'ion Eu^{3+} aux ions Ca^{2+} devrait être plus énergétique quand le champ cristallin est grand. Conformément à ces constatations le site E peut être attribué aux sites Ca^{2+} (CN = 7) (raie située à plus basse énergie) et le site F aux sites Ca^{2+} (CN =6) (raie plus intense située à plus grand énergie).

4.3.2.1.2 Spectres d'émission sous excitation sélective dans le niveau 5D_0

Les spectres d'affinement de raie de luminescence de l'ion Eu^{3+} de la vitrocéramique GC50(8) obtenus à 77 K sous excitation à différentes longueurs d'onde (entre 573 et 580 nm) dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sont représentés sur la **figure 4.36**. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. L'observation dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ montre bien le décalage en fréquence de sous niveau Stark le plus bas en énergie avec la variation de la longueur d'onde d'excitation. Il est à remarquer aussi que, l'effet d'affinement est bien évident pour les excitations les plus élevées (supérieures à 576 nm) dont la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ devient symétrique (les trois composantes Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ne sont pas discernables pour les excitations inférieures à 576 nm).

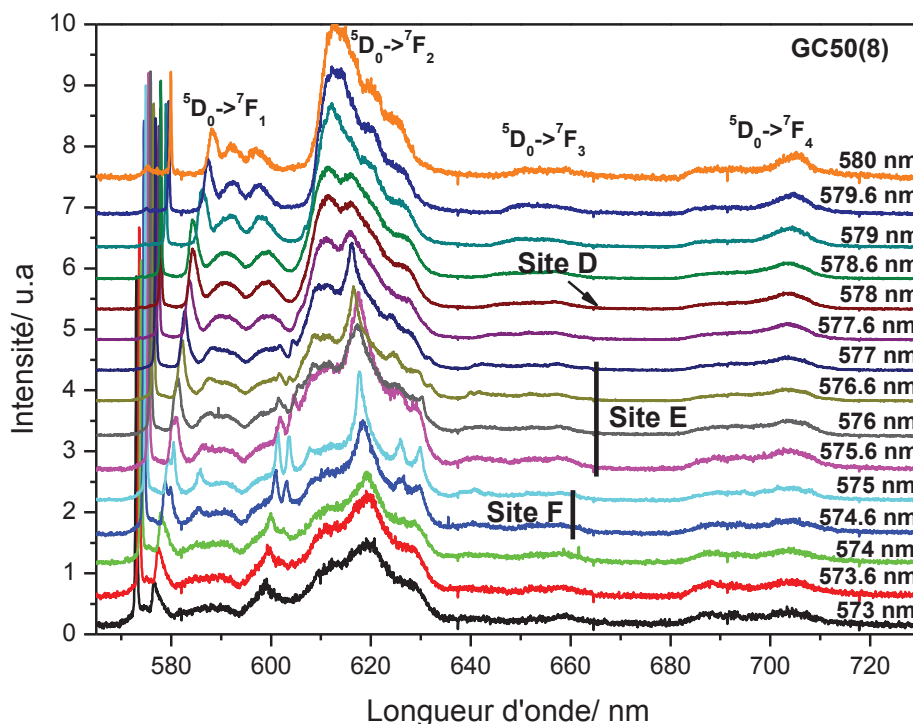


Figure 4.36 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans la vitrocéramique GC50(8) obtenus sous différentes excitations entre 573 et 580 nm à 77 K.

Ces observations sont pratiquement identiques que dans le cas du verre CAS50, ce qui suggère que l'ion Eu^{3+} se présente dans une gamme d'environnement multi-site. Il est à souligner aussi que les spectres d'émission obtenus suite à des excitations entre 574,6 et 577 nm présentent des raies d'émission plus structurées, en particulier, pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Ces raies sont plus structurées aussi par rapport à celles observées dans le verre CAS50 (**Figure 4.37**). Ces observations confirment l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans les phases formées après cristallisation et que cette zone est caractéristique d'un environnement majoritairement cristallin occupée par l'ion Eu^{3+} .

L'apparition de plus que trois composantes (~ 5 composantes pour les excitations à 574,6 et 575 nm et 3 à 4 composantes pour les excitations à 575,6, 576, 576,6 et 577 nm) pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (**Figure 4.36**) confirme bien l'augmentation du champ cristallin qui est liée évidemment à l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement cristallin. Ainsi, on peut attribuer ces spectres d'émission au site E (Ca^{2+} , CN=7) pour les excitations à 575,6, 576, 576,6 et 577 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 \sim 3$ à 4 composantes) et au site F (Ca^{2+} , CN= 6) pour les excitations à 574,6 et 575 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 \sim 5$ composantes) de la phase anorthite.

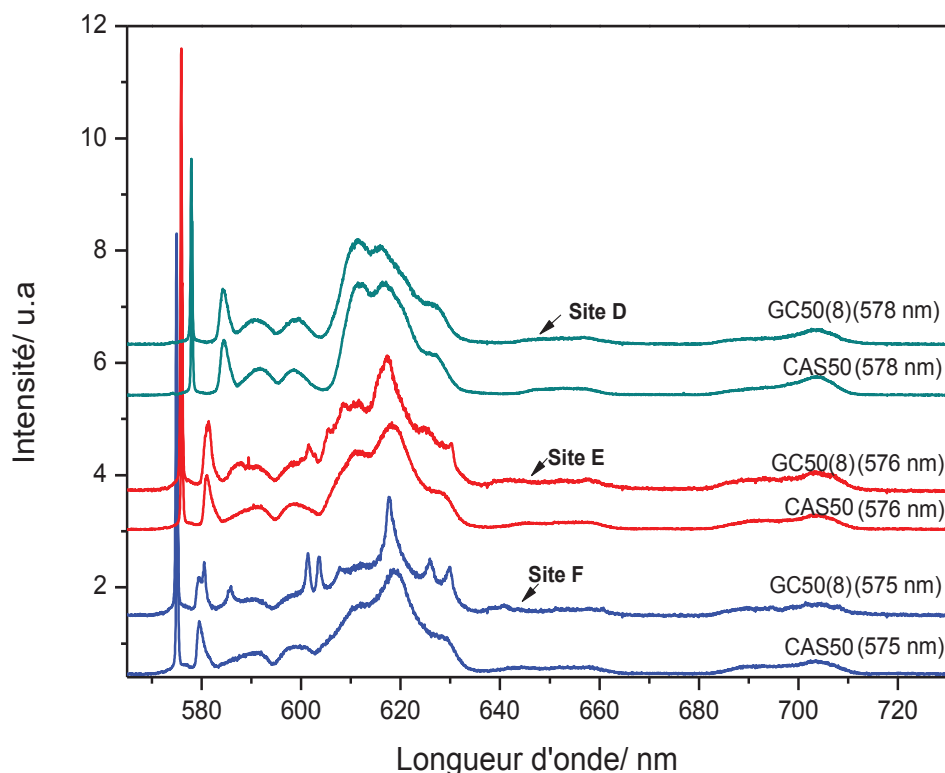


Figure 4.37: Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50 (8) obtenus sous excitation à 575, 576 et 578 nm à 77 K.

Pour le spectre obtenu sous excitation à 578 nm, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est moins structurée et identique au spectre observé dans le cas du verre CAS50 (**Figure 4.37**). Ce dernier est attribué au site D dans lequel les ions Eu^{3+} occupent un environnement cristallin (phase méléilite) très proche de l'environnement vitreux (site C). En dehors de ces excitations, les ions Eu^{3+} occupent un environnement vitreux.

4.3.2.1.3 Déclin de luminescence

Afin d'étudier le processus de la cinétique de la luminescence de l'ion Eu^{3+} vis-à-vis la cristallisation au sein du verre, des mesures de durée de vie du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} ont été réalisées dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8). La **figure 4.38** présente le déclin de luminescence du niveau excité $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) à 300 K et à 77 K. Les profils du déclin ont été enregistrés en excitant à 532 nm et en observant au maximum de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$).

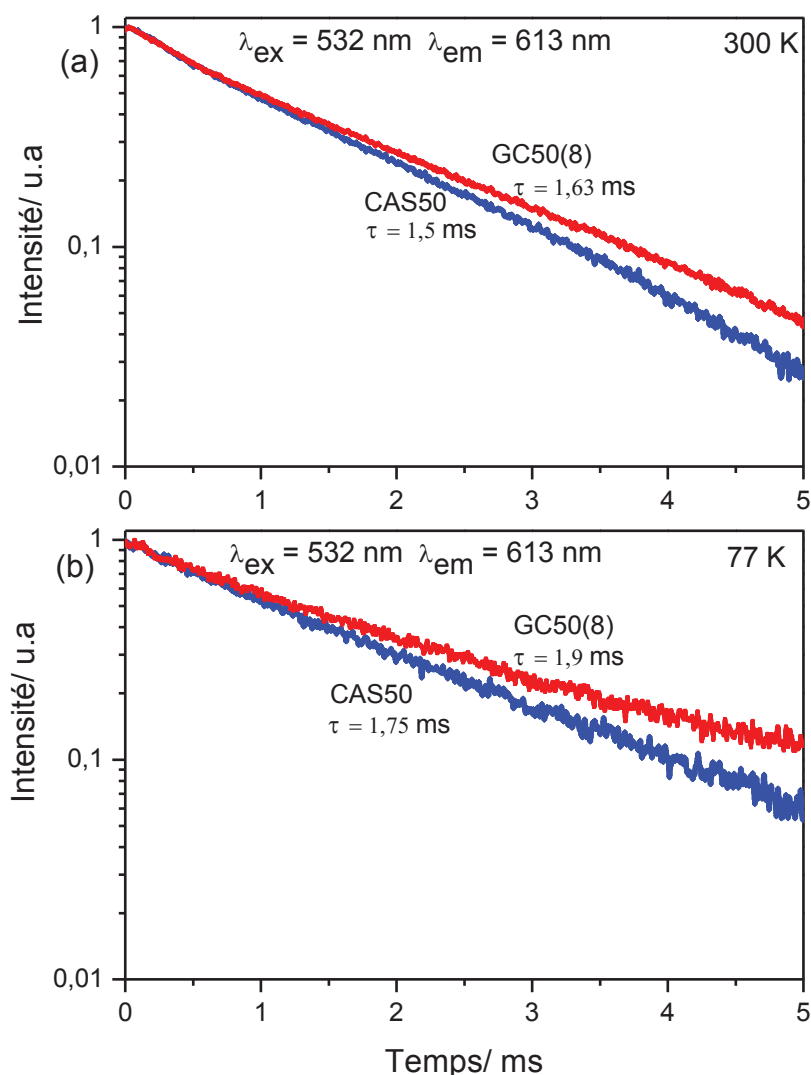


Figure 4.38 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) à 300 K (a) et à 77 K (b).

Tous les profils du déclin tracés sont exponentiels ainsi, tous les déclins ont été ajustés par une seule exponentielle. Les observations montrent que, que ce soit à température ambiante où 77 K, la durée de vie du niveau 5D_0 augmente légèrement en passant du verre CAS50 à la vitrocéramique G50(8) après recuit. La durée de vie du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} varie de 1,5 ms dans le verre CAS50 à 1,63 ms dans la vitrocéramique GC50(8) à 300 K et de 1,75 ms dans le verre CAS50 à 1,9 ms dans la vitrocéramique GC50(8) à 77 K.

L'augmentation de la durée de vie suggère que la majorité des ions Eu^{3+} se situent dans un environnement à haute symétrie par rapport à la phase vitreuse après cristallisation entraînant une modification de l'interaction phononique. D'après les résultats précédents, la majorité des ions Eu^{3+} dans les vitrocéramiques GC50 occupent un environnement cristallin après cristallisation, de plus les ions Eu^{3+} ont une tendance à occuper plus les sites de la phase anorthite que celui de la phase mélilite d'où la présence d'une seule décroissance qui caractérise l'ion Eu^{3+} majoritairement dans les sites Ca^{2+} dans la phase anorthite.

4.3.2.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+}

4.3.2.2.1 Emission sous excitation à 473 nm

La **figure 4.39** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 et dans les vitrocéramiques GC50 en fonction du temps de recuit à 900°C obtenus suite à une excitation continue à 473 nm à température ambiante. Tous les spectres ont été normalisés par rapport au maximum de l'intensité. (**Figure 4.39.b**).

Les spectres d'émission présentent une bande large dans le domaine 480-800 nm attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} . En outre il est possible de noter l'existence de raies fines entre 570 et 750 nm attribuées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F^J$ ($J = 2, 3, 4$) de l'ion Eu^{3+} avec une dominance de la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Dans le spectre du verre CAS50, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} est centrée à 545 nm avec une largeur à mi- hauteur (FWHM) de 4330 cm^{-1} . La coexistence de l'émission combinée Eu^{3+} , Eu^{2+} (plus efficace pour l'ion Eu^{2+}) est bien liée à la préparation du verre sous atmosphère vide.

Au cours de traitement thermique, l'intensité des transitions de l'ion Eu^{3+} diminue progressivement (**Figure 4.39.b**) tandis que, l'intensité de l'ion Eu^{2+} augmente de façon remarquable avec un déplacement vers les faibles longueurs d'onde (région du bleu). Pour la vitrocéramique GC50(8), la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (FWHM = 3625 cm^{-1}) est centrée à 530 nm.

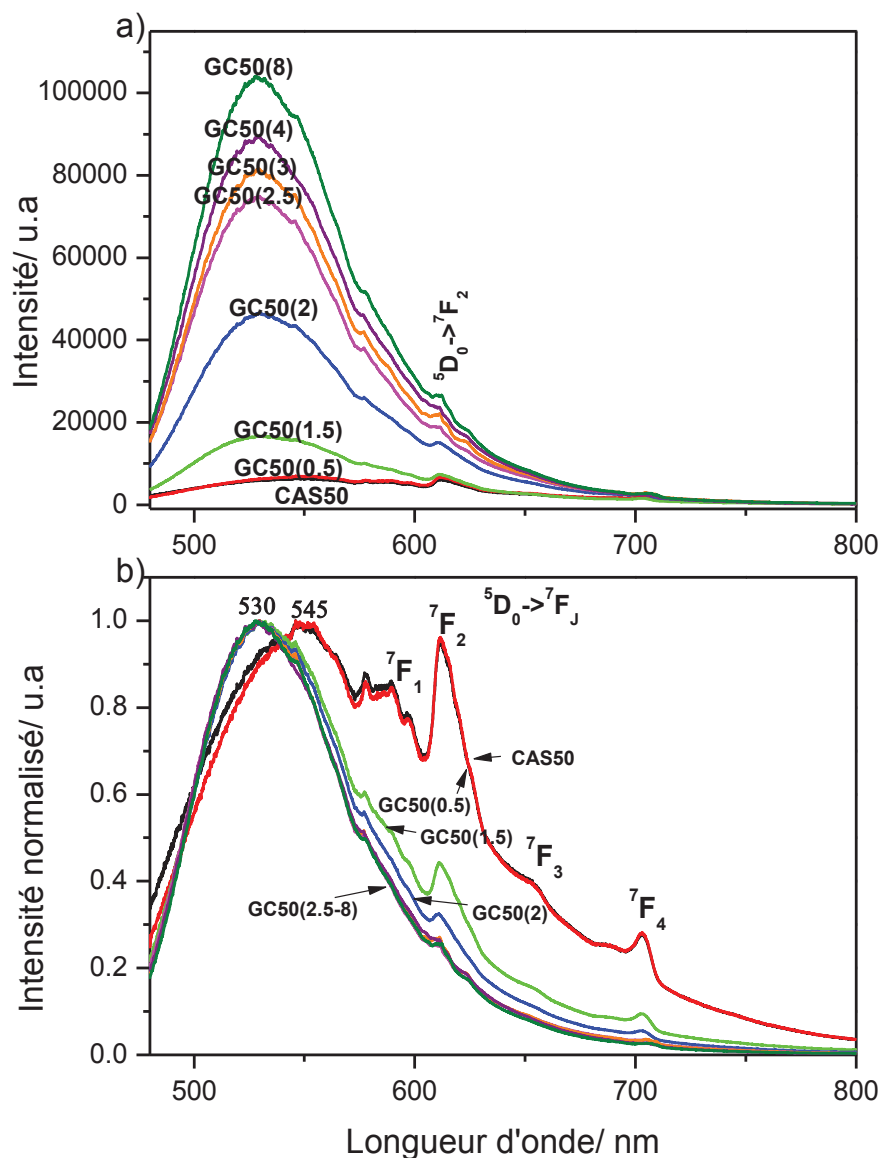


Figure 4.39 : Spectres d'émission des ions Eu²⁺ et Eu³⁺ dans le verre CAS50 et les vitrocéramiques GC50 en fonction de la durée thermique à 900°C obtenus suite à une excitation continue à 473 nm. (a) Spectres non normalisés. (b) Spectres normalisés.

Le décalage vers le bleu de la bande d'émission de l'ion Eu²⁺ a été observé par Ohgaki et al. [49] lors de leur études sur des vitrocéramiques à base d'anorthite où ils ont attribué ce décalage par rapport au spectre du verre initial par le fait du changement des champs cristallins causés par la précipitation de la phase anorthite.

Dans notre cas, la diminution de la largeur à mi-hauteur et le déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (bleu-shift) dans la vitrocéramique GC50(8) sont liés à un changement de son environnement de coordination causé par la cristallisation des deux phases l'anorthite et la mélilite. Ainsi, la présence de ces deux phases cristallisées rend difficile à localiser l'ion Eu^{2+} dans un environnement bien précis. La comparaison entre les spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) de la vitrocéramique GC34(48) et GC50(8) (**Figure 4.40**) montre un décalage net dans le maximum de la bande d'émission entre eux ce qui nous permet de dire que, l'environnement de l'ion Eu^{2+} dans la vitrocéramique GC50(8) devrait être différent à celui dans la vitrocéramique GC43(8).

Selon des travaux précédents, il a été montré que la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} dans une phase anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ préparée par réaction solide, a été localisée à 425-427 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$) [41] tandis que, dans une phase de type mélilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ [40], elle a été localisée vers les plus hautes longueurs d'onde ($\sim 525\text{-}530 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$). Par conséquent, le décalage de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} dans l'échantillon GC50(8) suggère bien que la majorité des ions Eu^{2+} est localisé dans un environnement riche en anorthite plutôt que de la mélilite.

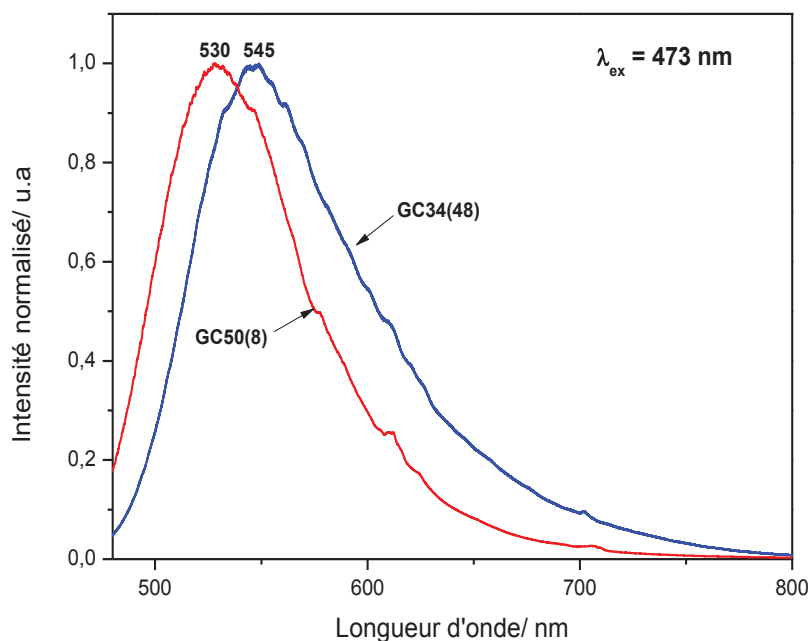


Figure 4.40 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) dans les vitrocéramiques GC34(48) et GC50(8).

L'augmentation progressive de l'intensité de l'émission Eu^{2+} avec la diminution, dans le même temps de l'intensité de l'émission de Eu^{3+} (le rapport de l'intensité $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ diminue) avec l'augmentation de la durée de recuit est interprété par l'incorporation de l'ion Eu^{2+} dans les phases formées après réduction de l'ion Eu^{3+} pendant la cristallisation. Pour mieux détailler, l'ion Eu^{3+} peut substituer les sites Ca^{2+} (CN= 6 et CN=7) dans la phase anorthite ainsi que les sites Ca^{2+} dans la phase méililite. La réduction partielle de l'ion Eu^{3+} à l'ion Eu^{2+} se produit dans la phase vitreuse non traitée et ensuite continue pendant le recuit et la cristallisation. Par conséquent l'ion Eu^{2+} ($r = 117$ pm quand CN = 6 et $r = 120$ pm quand CN = 7) remplacera progressivement l'ion Eu^{3+} dans les sites Ca^{2+} ($r = 100$ pm quand CN = 6, $r = 106$ pm quand CN = 7) de la phase anorthite. L'ion Eu^{2+} ($r = 125$ pm, CN = 8) peut remplacer aussi l'ion Eu^{3+} dans les sites Ca^{2+} ($r = 112$ pm, CN = 8) de la phase méililite. La réduction de l'ion Eu^{3+} dans l'air a été expérimentalement observée dans des vitrocéramiques à base anorthite [50]. Le modèle de compensation de charge peut être ainsi utilisé pour expliquer cette réduction [43, 44,50]. L'ensemble du processus de réduction est déjà présenté dans la partie de la vitrocéramique GC34.

Conformément à notre résultat, il est à conclure que l'augmentation de l'intensité de l'émission ainsi que, le déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} dans les vitrocéramiques GC50 (1,5-8) vers les faibles longueurs d'onde confirme que, la plupart des ions Eu^{2+} entrent dans les phases anorthite et méililite formées après réduction de l'ion Eu^{3+} pendant la cristallisation.

4.3.2.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm)

La **figure 4.41** présente les spectres d'émission (normalisés) de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) obtenus suite à une excitation continue LED à 405 nm. Tous les spectres présentent une large bande dans le domaine 440-780 nm attribuée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} . On peut noter aussi l'absence des transitions $4f \rightarrow 4f$ correspondant à l'émission de l'ion Eu^{3+} . Pour le verre CAS50, la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} (FWHM = 4330 cm^{-1}) est centrée à 495 nm. En modifiant la longueur d'onde d'excitation du bleu (473 nm) à l'UV- bleu (405 nm) il est possible d'ajuster l'émission de l'ion Eu^{2+} du vert (530 nm) au bleu-vert (495 nm). Cette observation est caractéristique des verres alumino-silicatés dopé Eu^{2+} [45].

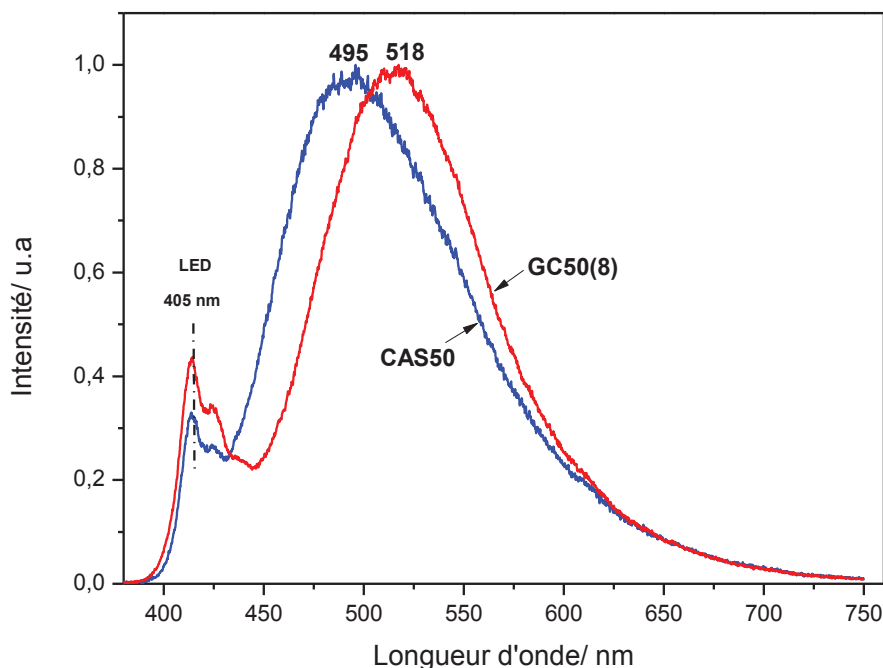


Figure 4.41 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) obtenus suite à une excitation continue LED (405 nm).

Dans la vitrocéramique GC50(8), la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\text{FWHM} = 3625 \text{ cm}^{-1}$) a été décalée vers une longueur d'onde plus élevée (518 nm). La diminution de la largeur à mi-hauteur ainsi que le décalage de la bande d'émission confirme bien le changement de l'environnement de l'ion Eu^{2+} en passant d'une matrice vitreuse à une matrice cristalline après cristallisation. L'absence du déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} vers le bleu (bleu-shift) en comparant avec celui obtenu à 473 nm peut être expliquée par la présence de différents sites dans la vitrocéramique GC50 (8) tous excités à plus haute énergie. On peut noter que la position de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$) dans la vitrocéramique GC50(8) est loin de celle citée dans la littérature dans les phases cristallines anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 393$) [41] et mélilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) [40]. Ceci peut être expliqué par la présence de l'ion Eu^{2+} dans des environnements vitreux et cristallins dans la vitrocéramique avec distribution de site ainsi, la position de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} devrait être fortement dépendante de la longueur d'onde d'excitation.

4.3.2.2.3 Déclin de luminescence

La **figure 4.42** présente les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) obtenus suite à une excitation à 405 nm et en observant au maximum de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{em}} = 525$ nm) à température ambiante.

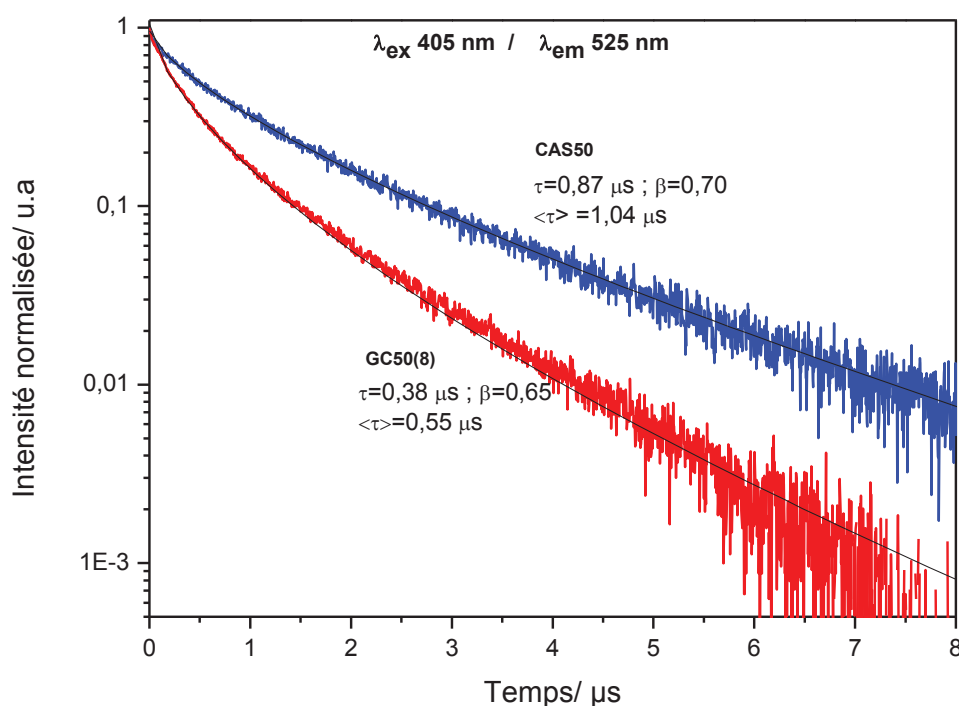


Figure 4.42 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm, $\lambda_{\text{obs}} = 525$ nm) dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50(8) à température ambiante.

Tous les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50 ainsi que dans la vitrocéramique GC50(8) sont non exponentiels analogues aux résultats obtenus pour les différents échantillons vitreux. Le caractère non exponentiel du déclin dans le cas de la vitrocéramique GC50(8) peut être expliqué par la forte concentration en ions Eu^{2+} dans les cristaux formés et leurs existence ainsi dans des différents sites. La durée de vie τ de l'ion Eu^{2+} calculée à partir de la fonction exponentielle étirée est égale à 0,87 μs ($\beta = 0,7$) dans le verre CAS50 et 0,38 μs ($\beta = 0,65$) dans la vitrocéramique GC50(8). La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ calculée est égale à 1,04 et 0,5 μs respectivement dans le verre CAS50 et la vitrocéramique GC50 (8).

Les résultats montrent que la durée de vie est plus courte dans la vitrocéramique que celle dans le verre. Cette diminution peut être expliquée soit par une plus courte durée de vie radiative dans les cristaux formés ou, soit par la possibilité d'un transfert d'énergie de l'ion Eu^{2+} à l'ion Eu^{3+} . Comme il a été rapporté [46], le transfert d'énergie est inversement proportionnel à la distance entre un ion donneur et un ion accepteur. En effet, dans le cas de la vitrocéramique GC50(8), l'incorporation des ions Eu^{2+} (donneur) et Eu^{3+} (accepteur) dans les mêmes cristaux rendent la distance plus courte entre eux et ils peuvent ainsi facilement interagir. Dans le cas du verre G50, la distance entre les ions Eu^{2+} et Eu^{3+} est plus grande, les processus de relaxation par transfert d'énergie sont ainsi moins efficaces. Ce transfert dépeuple ainsi le niveau excité de l'ion Eu^{2+} beaucoup plus dans la vitrocéramique que dans le verre ainsi, la durée de vie $\langle \tau \rangle$ est plus courte dans la vitrocéramique G50(8) que dans le verre CAS50.

4.3.3 Vitrocéramique GC7

4.3.3.1 Luminescence de l'ion Eu^{3+}

4.3.3.1.1 Emission sous excitation non sélective

L'évolution des spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} en fonction de la cristallisation a été suivie dans le verre LSCAS. La **figure 4.43** présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et dans les vitrocéramiques GC7 en fonction du temps de recuit à 900°C. L'enregistrement des spectres a été réalisé sous excitation continue à 532 nm à température ambiante. Tous les spectres présentés ont été normalisés au maximum d'intensité ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Sur ces spectres, sont représentées les différentes transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ à 4) de l'ion Eu^{3+} . Il est à noter pour cette excitation, l'absence des transitions $4f^65d \rightarrow 4f^7$ caractéristiques de l'ion Eu^{2+} .

Après recuit, les spectres d'émission sont remarquablement changés par rapport au spectre du verre initial. Ces changements sont clairement observés en particulier dans la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dont les composantes Stark deviennent plus structurées et mieux résolues ainsi que, dans la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ qui devient plus fine et plus intense.

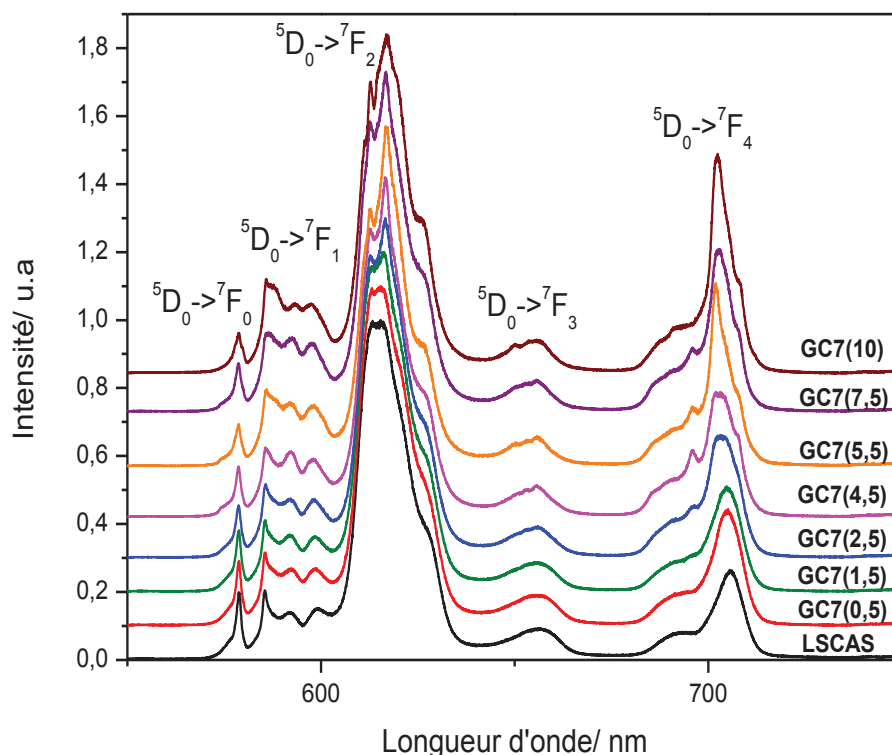


Figure 4.43 : Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et dans les vitrocéramiques GC7 obtenus sous excitation continue à 532 nm à température ambiante

Ce changement devient plus marqué lorsque le temps de recuit atteint 5,5 h dans la vitrocéramique GC50 (5,5) dans laquelle les ions Eu^{3+} commencent à s'incorporer dans la phase cristalline. La variation du rapport d'asymétrie R en fonction du temps de recuit (**Figure 4.44**) montre une diminution progressive quand le temps de recuit augmente. Les valeurs de R calculées sont égales à 6,3 dans le verre LSCAS et 5,5 ; 5,53 ; 5 ; 4,6 ; 4,2 ; 4 et 3,95 dans les vitrocéramiques GC7 (0.5-10) respectivement.

La diminution de R avec l'augmentation de la durée du traitement thermique suggère bien l'incorporation de l'ion Eu^{3+} dans un environnement plus symétrique éventuellement dans la phase cristalline mayenite formée lors de la cristallisation.

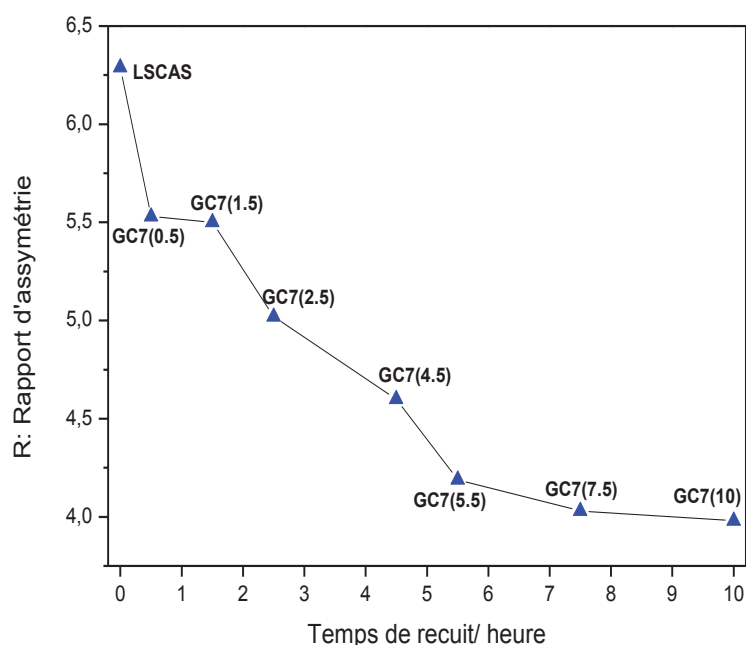


Figure 4.44 : Rapport d'asymétrie R de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et les vitrocéramiques GC7 pour les différents temps de recuit.

Afin d'identifier les sites occupés par l'ion Eu^{3+} dans le verre ainsi après la cristallisation, un zoom dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ réalisé sur les spectres d'émission dans le verre LSCAS et les vitrocéramiques GC7 est donné dans la **figure 4.45**.

Dans le verre LSCAS, l'observation dans le domaine de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ montre la présence d'une bande large centrée à 578.7 nm nommée site A. Ce site est évidemment attribué à un environnement vitreux occupé par les ions Eu^{3+} . Au cours du traitement thermique, nous remarquons une diminution progressive de l'intensité de la bande correspondante au site A et apparition d'une nouvelle bande d'intensité faible vers 579.9 nm nommée site A'. Ces observations nous conduisent à penser, d'une part qu'une partie des ions Eu^{3+} est restée dans la matrice vitreuse après cristallisation et d'autre part qu'une partie est incorporée dans la phase mayenite formée. Il est à noter aussi que le site A' apparaît quand le rapport d'asymétrie R tend à se stabiliser dans les derniers recuits en particulier pour les vitrocéramiques GC7 (7.5-10) (**Figure 4.44**). Par conséquent le site A' est éventuellement attribué à un site cristallin occupé par les ions Eu^{3+} .

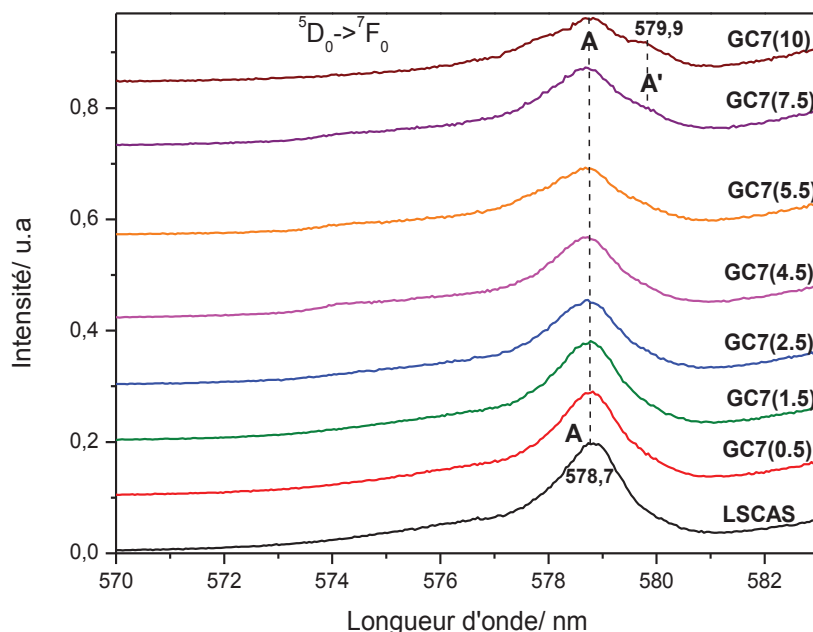


Figure 4.45 : Domaine de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7.

Dans la maille cristalline de la mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [29], les ions Ca^{2+} occupent des sites polyédriques en coordinance 7 (CN= 7) avec les atomes d'oxygènes ayant une symétrie 24d (symétrie C_2 dans la notation Schönflies). Les cations Al^{3+} occupent des sites tétraédriques en coordinance 4 avec les atomes d'oxygènes. Dans cette maille, l'ion Eu^{3+} peut occuper uniquement le site du calcium parce que son rayon ionique ($r= 101$ pm, CN= 7) est proche de celui de Ca^{2+} ($r= 106$ pm, CN= 7) alors que pour les ions Al^{3+} ($r= 39$ pm, CN= 4), leur rayons ioniques sont relativement petits [37]. Par conséquent, nous pouvons attribuer le site A' à un site cristallin de la phase mayenite dont lequel les ions Eu^{3+} occupent les sites Ca^{2+} (24d).

4.3.3.1.2 Déclin de luminescence

Afin d'étudier le processus de la cinétique de la luminescence de l'ion Eu^{3+} en fonction de la cristallisation dans le verre LSCAS, des mesures de durée de vie du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ont été réalisés. La **figure 4.46** présente les profils de déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) à 300 K et à 77 K.

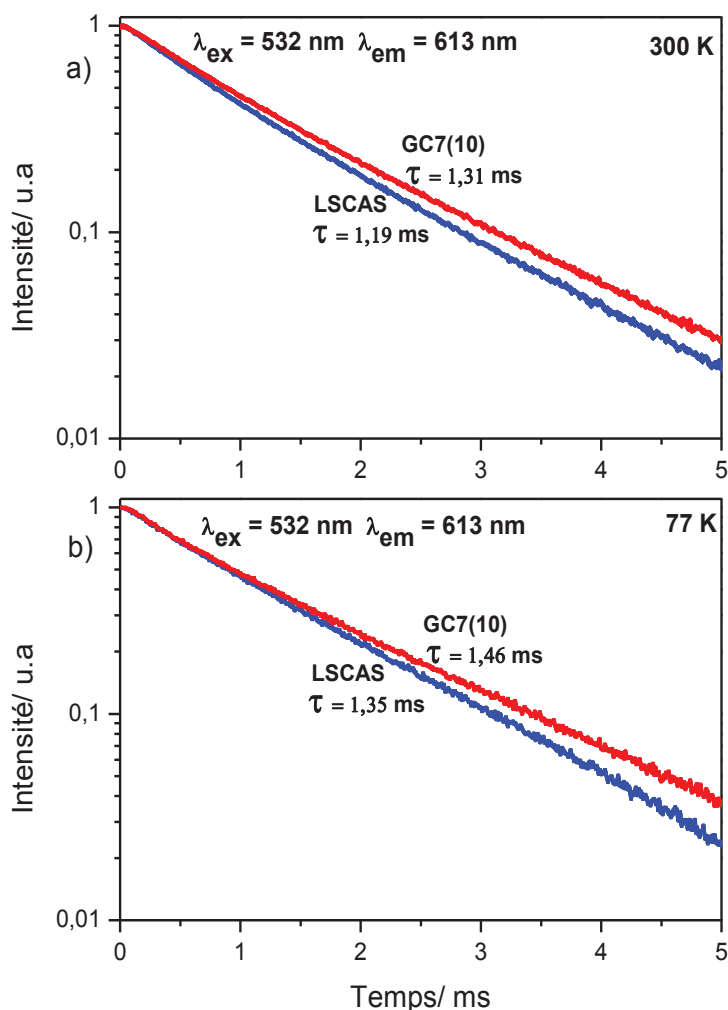


Figure 4.46 : Profils du déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) à 300 K (a) et à 77 K (b).

L'enregistrement a été réalisé en excitant à 532 nm et en observant au maximum de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$). Les profils du déclin tracés sont tous exponentiels et par conséquent, tous les déclins ont été ajustés par une seule exponentielle. Les observations montrent que, quel que soit à température ambiante où 77 K, la durée de vie du niveau 5D_0 augmente légèrement en passant du verre LSCAS à la vitrocéramique GC7 (10) après recuit. La durée de vie du niveau 5D_0 varie de 1,19 à 1,31 ms (respectivement dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10)) à 300 K et de 1,35 ms à 1,46 ms à 77 K.

L'augmentation de la durée de vie dans la vitrocéramique GC7(10) prouve un meilleur environnement cristallin pour l'ion Eu^{3+} dans la phase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Par conséquent, la variation dans les spectres d'émission ainsi que l'augmentation dans la durée de vie suggèrent bien que l'ion Eu^{3+} est incorporé dans la phase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

4.3.3.2 Luminescence de l'ion Eu^{2+}

4.3.3.2.1 Emission sous excitation à 473 nm

La **figure 4.47** présente les spectres d'émission dans le verre LSCAS et dans les vitrocéramiques GC7 en fonction du temps de recuit à 900°C obtenus sous excitation continue à 473 nm à température ambiante. Tous les spectres ont été normalisés au maximum d'intensité de la bande d'émission.

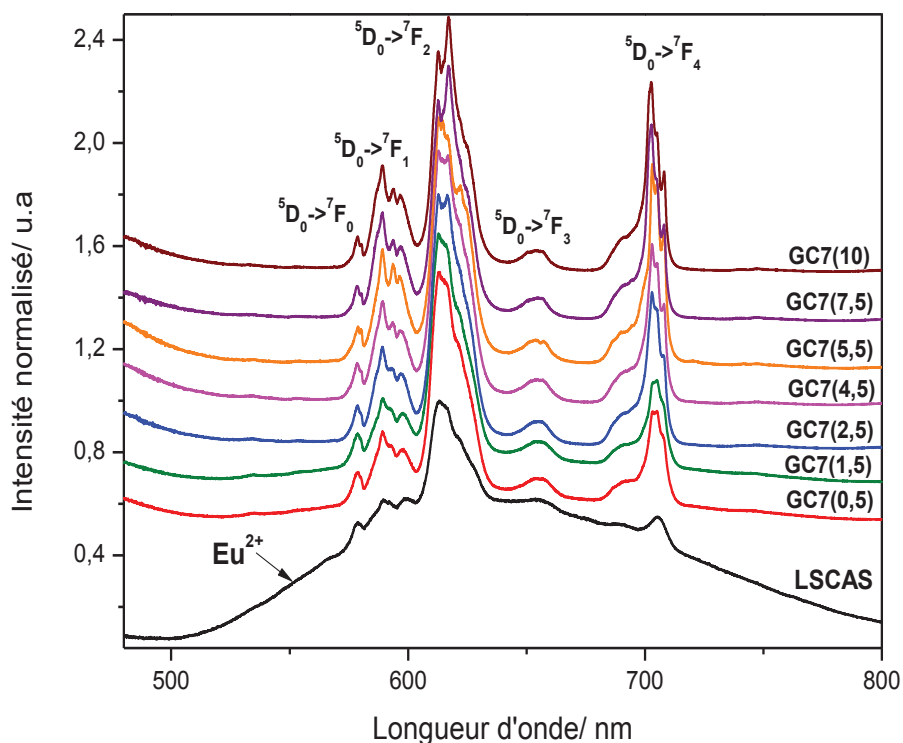


Figure 4.47 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre LSCAS et les vitrocéramiques GC7 en fonction de la durée thermique à 900°C obtenus sous excitation continue à 473 nm.

Le spectre d'émission du verre LSCAS montre une large bande dans le domaine 480-800 nm qui comportent les différentes transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ et 4) de l'ion Eu^{3+} et dont le maximum du spectre est attribué à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. On peut noter aussi l'existence d'une émission faible dans le domaine 500-580 nm attribué à l'ion Eu^{2+} . Nous avons bien montré dans le chapitre 3 que, le rapport d'intensité d'émission $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ est faible dans le cas du verre LSCAS et augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en silice. Au cours du traitement thermique, on remarque que les transitions de l'ion Eu^{3+} augmentent en intensité et deviennent plus fines en particulier la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (rapport $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ diminue) tandis que l'émission de l'ion Eu^{2+} disparaît complètement.

L'observation dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) (**Figure 4.48**) montre que le site A' est mieux observé à cette longueur d'onde d'excitation. Ce dernier commence à apparaître lorsque le temps de recuit atteint 2,5 h dans la vitrocéramique GC7(2,5) dans laquelle l'ion Eu^{3+} tend à s'incorporer dans la phase cristalline formée.

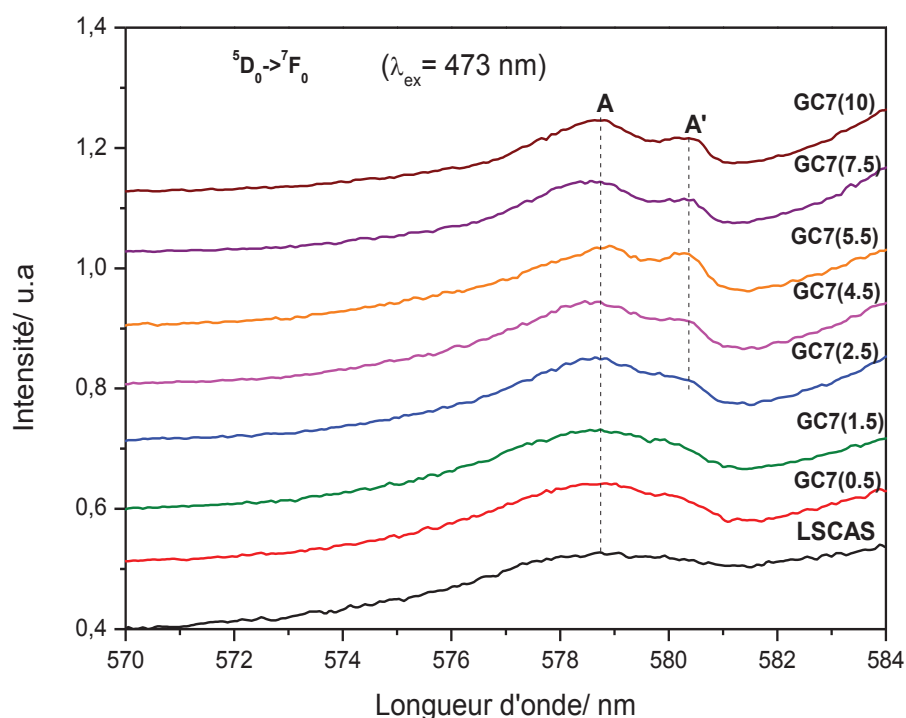


Figure 4.48 : Domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) de l'ion Eu^{3+} dans les spectres d'émission du verre LSCAS et des vitrocéramiques GC7.

4.3.3.2.2 Emission sous excitation LED (405 nm)

La **figure 4.49** présente les spectres d'émission dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) obtenus suite à une excitation LED à 405 nm. Nous avons éliminé la zone de l'émission de la LED vue sa forte intensité par rapport à l'émission de l'ion Eu^{2+} . Dans le spectre du verre, on note la présence d'une large bande à faible intensité attribué à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} ainsi que la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de l'ion Eu^{3+} .

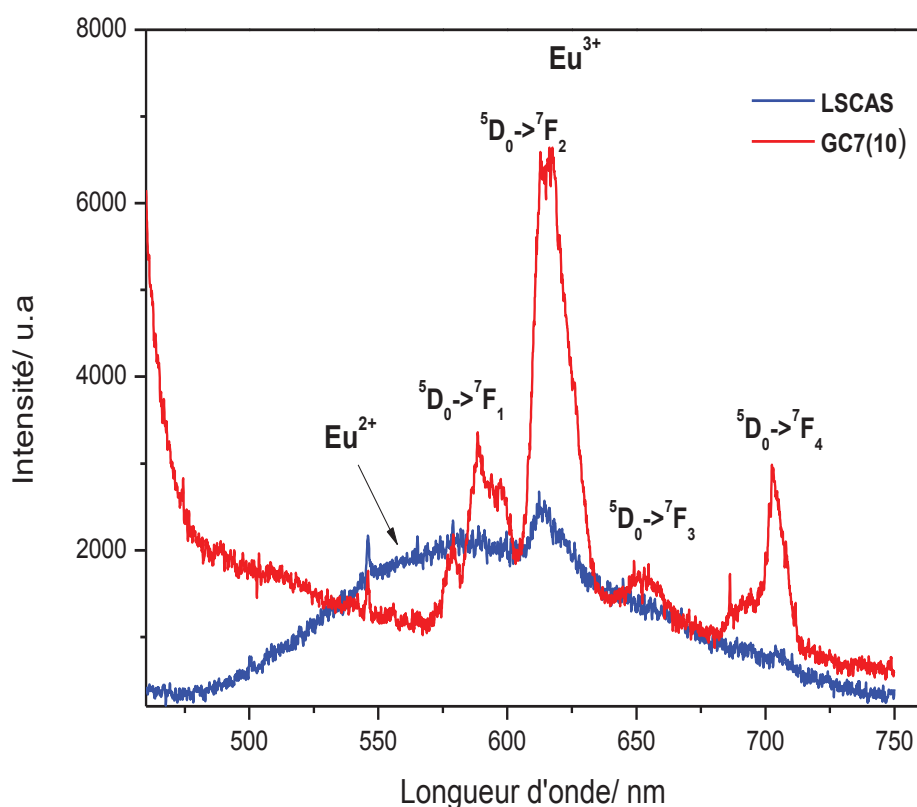


Figure 4.49 : Spectres d'émission des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) obtenus sous excitation continue LED (405 nm).

Après recuit, il est à noter une augmentation de l'intensité de l'émission de l'ion Eu^{3+} dont les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ deviennent plus intenses tandis que l'émission l'ion Eu^{2+} diminue pratiquement. Cette observation est identique à celle observée sous excitation à 473 nm.

La diminution de l'intensité de l'émission de l'ion Eu^{2+} observée sous excitation à 405 et à 473 nm peut être expliquée par l'absence du phénomène de réduction sous air quand l'ion Eu^{3+} substitue les sites Ca^{2+} de la phase mayenite. Le phénomène de réduction peut dépendre de la phase où les ions Eu^{3+} ont été substitués. Huang et al. [51] ont rapporté que l'utilisation d'une atmosphère réductrice n'a pas abouti à la réduction de l'ion Eu^{3+} en Eu^{2+} dans la phase fluoro-mayenite : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$. Cela a été considéré parce que le site de l'ion Ca^{2+} , entouré par les tétraèdres AlO_4 volumineux, n'est pas capable de s'élargir et incorporer les ions Eu^{2+} ($r = 120$ pm) large. Ils ont montré que, la substitution des ions Al^{3+} par des ions Si^{4+} remplace une partie des tétraèdres AlO_4 par des tétraèdres SiO_4 plus petit permettant d'alléger les contraintes de la taille de site activateur et la réduction par la suite de l'ion Eu^{3+} en ion Eu^{2+} . Conformément à leurs observations, il est à conclure que la réduction est difficile à se produire sous air pendant le recuit et la cristallisation dans le verre LSCAS.

4.3.3.2.3 Déclin de luminescence

La **figure 4.50** présente les profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) obtenus suite à une excitation à 405 nm et en observant dans le domaine de l'émission de l'ion Eu^{2+} dans le verre LSCAS ($\lambda_{\text{em}} = 580$ nm) à température ambiante. Le profil du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} dans la vitrocéramique G7(10) est non exponentiel, identique à celui obtenu dans le verre LSCAS.

La durée de vie τ de l'ion Eu^{2+} calculée à partir de la fonction exponentielle étirée est égale à 0,31 μs ($\beta = 0,52$) dans le verre CAS50 et 0,17 μs ($\beta = 0,46$) dans la vitrocéramique GC50(8). Les durées de vie moyenne $\langle\tau\rangle$ de l'ion Eu^{2+} dans le verre LSCAS et dans la vitrocéramique GC7(10) est égale à 0.54 et 0.34 μs respectivement.

Dans le cas des vitrocéramiques GC7, le processus de transfert d'énergie de l'ion Eu^{2+} à l'ion Eu^{3+} est impossible de se produire vu que la majorité des ions Eu^{2+} est restée dans le verre résiduel après cristallisation ainsi, l'interaction entre l'ion Eu^{2+} et l'ion Eu^{3+} dans la phase cristalline formée sera pratiquement très faible.

La diminution de la durée de vie de l'ion Eu^{2+} dans la vitrocéramique GC7(10) peut être expliquée par la courte durée de vie radiative dans les cristaux formés dû au champ cristallin plus fort.

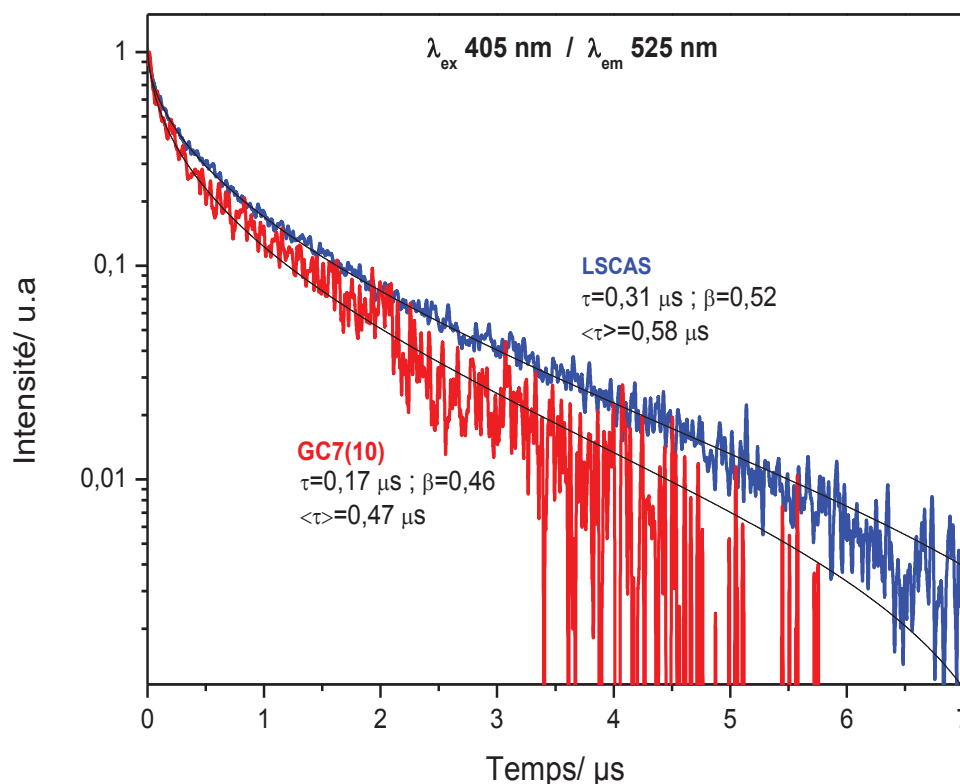


Figure 4.50 : Profils du déclin de luminescence de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$) dans le verre LSCAS et la vitrocéramique GC7(10) à température ambiante.

4.3.4 Coordonnées trichromatiques

Les spectres d'émission obtenus en excitant les verres CAS34, CAS50 et LSCAS ainsi que leurs vitrocéramiques GC34 (48), GC50 (8) et GC7 (10) sous excitation à 473 nm et LED (405 nm), ont été déconvolués en utilisant les trois couleurs de la fonction colorimétrique établie par la commission internationale de l'éclairage CIE. Le **tableau 4.6** rassemble les coordonnées trichromatiques obtenues pour les différents échantillons.

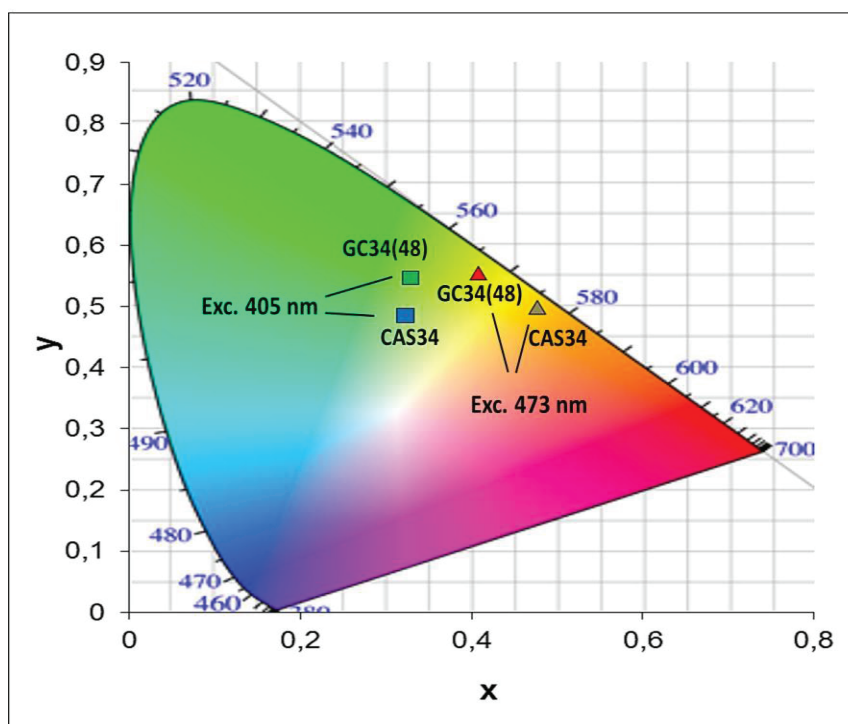


Figure 4.51: Positions des coordonnées trichromatiques du verre CAS34 et de la vitrocéramique GC34 (48) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm).

La **figure 4.51** présente une superposition des coordonnées (x ; y) obtenus pour les deux échantillons CAS34 et GG34(48). L'émission large de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS34 obtenue sous excitation à 473 nm a été observée dans la région jaune-orange avec les coordonnées trichromatiques (0,47 ; 0,49). Après traitement thermique, les coordonnées trichromatiques dans la vitrocéramique GC34(48) ont été décalées vers la région vert-jaune (0,40 ; 0,50). Ce changement est lié au déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$) après cristallisation vers les faibles longueurs d'onde (**Figure 4.29**).

Sous excitation LED (405 nm), la couleur de l'émission change après recuit du bleu-vert pour le verre CAS34 au vert pour la vitrocéramique GC34(48). Leurs coordonnées trichromatiques sont respectivement (0,32 ; 0,48) et (0,33 ; 0,55).

Sur la **figure 4.52** est donnée une superposition des coordonnées (x ; y) obtenus pour les deux échantillons CAS50 et GG50(8).

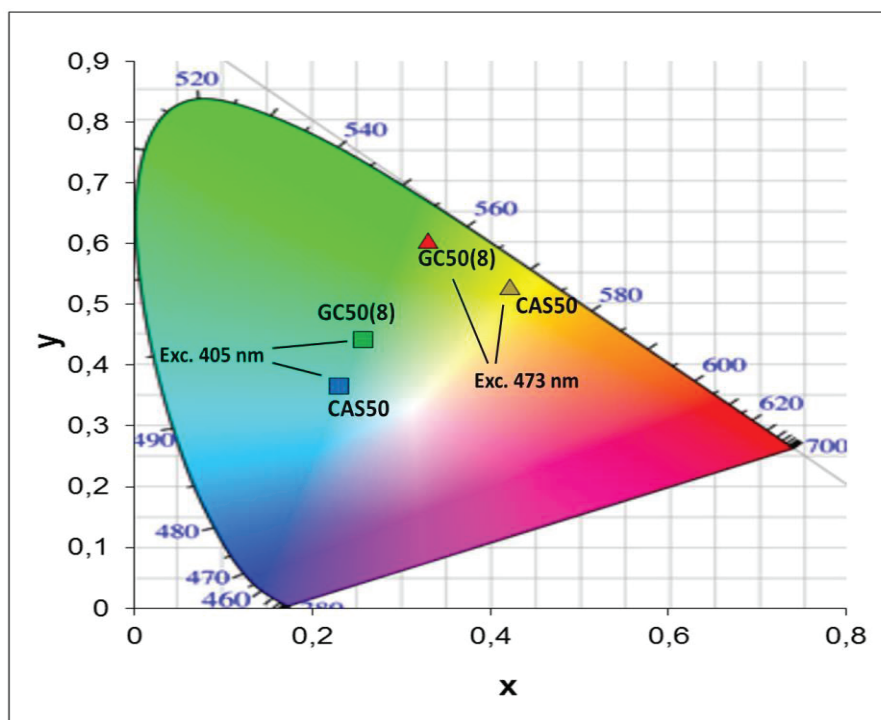


Figure 4.52: Positions des coordonnées trichromatiques du verre CAS50 et de la vitrocéramique GC50 (8) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm).

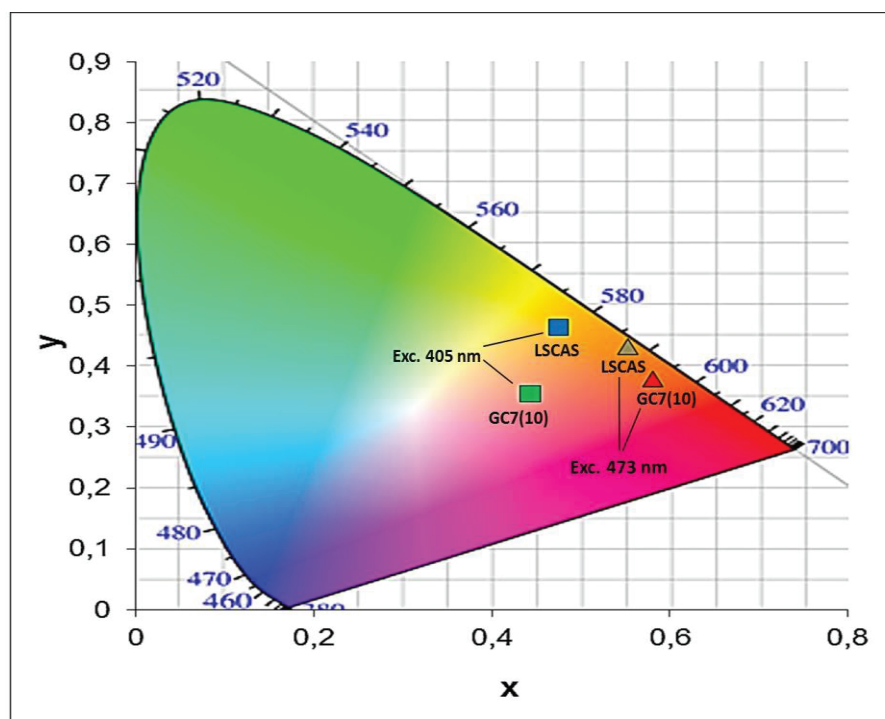


Figure 4.53: Positions des coordonnées trichromatiques du verre LSCAS et de la vitrocéramique GC7 (10) obtenues sous excitation continue à 473 et LED (405 nm).

La bande d'émission large de l'ion Eu^{2+} dans le verre CAS50, obtenue sous excitation à 473 nm a été observée dans la région jaune avec des coordonnées trichromatiques (0,42 ; 0,35). Après recuit, les coordonnées trichromatiques de la vitrocéramique GC50(8) ont été décalées vers la région vert (0,33 ; 0,60). Ce changement est lié au déplacement de la bande d'émission de l'ion Eu^{2+} après cristallisation vers les faibles longueurs d'onde (**Figure 4.39**).

Sous excitation LED (405 nm), la couleur de l'émission change après recuit du bleu pour le verre CAS50 au bleu-vert pour la vitrocéramique GC50 (8). Leurs coordonnées trichromatiques sont respectivement (0,23 ; 0,37) et (0,25 ; 0,44).

La superposition des coordonnées trichromatiques du verre LSCAS et de la vitrocéramique GC7(10) est donnée dans la **figure 4.53**.

Sous excitation à 473 nm, la bande d'émission (Eu^{2+} et Eu^{3+}) dans le verre LSCAS a été observé dans la région orange avec des coordonnées trichromatiques (0,55 ; 0,43). Après recuit, les coordonnées trichromatiques de la vitrocéramique GC7(10) ont été décalées vers la région orange-rouge (0,58 ; 0,38). Sous excitation LED (405 nm), la couleur l'émission change après recuit du jaune-orange pour le verre LSCAS au domaine orange-rouge claire pour la vitrocéramique GC7(10). Leurs coordonnées trichromatiques sont respectivement (0,47 ; 0,46) et (0,44 ; 0,35). La nuance rouge observé dans la vitrocéramique GC7(10) est due à la disparition de la faible émission de l'ion Eu^{2+} et l'augmentation de l'intensité de l'ion Eu^{3+} après cristallisation.

Tableau 4.6: Coordonnées trichromatiques (x ; y) des verres CAS34, CAS50 et LSCAS et des vitrocéramiques GC34(48), GC50 (8) et GC7 (10).

| Echantillons | (x ; y) $\lambda_{\text{ex}} = 473 \text{ nm}$ | (x ; y) $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ |
|--------------|--|--|
| CAS34 | (0,47 ; 0,49) | (0,32 ; 0,48) |
| GC34 (48) | (0,40 ; 0,50) | (0,33 ; 0,55) |
| CAS50 | (0,42 ; 0,35) | (0,23 ; 0,37) |
| GC50 (8) | (0,33 ; 0,60) | (0,25 ; 0,44) |
| LSCAS | (0,55 ; 0,43) | (0,47 ; 0,46) |
| GC7 (10) | (0,58 ; 0,38) | (0,44 ; 0,35) |

Les observations dans les trois figures montrent que, la couleur de l'émission après recuit s'éloigne du domaine de l'émission blanche (0,33 ; 0,33) pour ces deux excitation. Néanmoins, ces observation n'empêchent pas de dire que, le processus de cristallisation peut

être une technique utile pour ce type des verres afin d'obtenir des matériaux luminophores avec émission accordable et intensifiée (plus intense cas des vitrocéramiques GC34 et GC50) et qui s'avère efficace par la suite pour des applications comme diodes LED et en particulier pour les diodes LED blanches en sélectionnant les différents paramètres tels que la longueur d'onde d'excitation , la concentration du dopant ainsi que la composition du système vitreux du départ.

Références bibliographiques chapitre 4

- [1] A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso and A. N. Medina. *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3613.
- [2] P. L. Higby, R. J. Ginther, I. D. Aggrawal and E. J. Frieble. *Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 126 (1990) 209.
- [3] L. Cormier, D. R. Neuville and G. Calas. *Relationship between structure and glass transition temperature in Low-silica Aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content*. Journal American Ceramic Society, 88 (2005) 2292.
- [4] A. M. Hu, K. M. Liang, G. Wang, F. Zhou and F. Peng, *Effect of nucleating agents on the crystallization of $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 78 (2004) 991.
- [5] S. Bhattacharyya, T. Höche, J. R. Jinschek, I. Avramov, R. Wurth, M. Müller and C. Rüsel, *Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized ZrTiO_4 in Glass : Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective*. Crystal Growth & Design 10 (2009) 379.
- [6] A. Hruby. *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*. Czechoslovak Journal of Physics B. 22 (1972) 1187.
- [7] Vloc catalog. Available from: <<http://www.vloc.com/PDFs/VLOCcat.pdf>>.
- [8] T.W. Cheng, Y.S. Chen, *On formation of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash*. Chemosphere 51 (2003) 817-824.
- [9] P. Loiseau. *Contribution à l'étude de vitrocéramiques et de céramiques à base de zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) destinées au confinement de radionucléides à vie longue*. Thèse (2001).
- [10] P. Swainson, M.T.Dove, W.W. Schmahl, A. Putnis, *Neutron powder diffraction study of the akermanite-gehlenite solid solution series*. Physics and Chemistry of Mineral. 19 (1992) 185-195.
- [11] R.J. Angel, *High-pressure structure of anorthite*. American Mineralogist 73 (1988) 1114-1119.
- [12] A.A. Omar and S.A. Abdel-Hameed, *Crystallization of calcium zinc aluminosilicate glasses*. Ceramics- Silikaty 53 (2009) 171-179.
- [13] P.S. Dear, *Isomorphism of akermanite and strontiogehlenite*. Lithos 3 (1969) 13-16.

- [14] L. Wondraczek, S. Krolkowski and P. Nassc, *Europium partitioning, luminescence re-absorption and quantum efficiency in (Sr,Ca) åkermanite-feldspar bi-phasic glass ceramics*. Journal of Material Chemistry C 1 (2013) 4078-4086.
- [15] S. Nishira and S. Tanabe, *Preparation and optical properties of Eu^{2+} and Sm^{3+} co-doped glass ceramic phosphors emitting white color by violet laser excitation*. Journal of the Ceramic Society of Japan 116 (2008) 1096-1099.
- [16] <http://rruff.info>
- [17] S. K. Sharma, B. Simon and H.S. Yoder, *Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states*. American Mineralogist 68 (1983) 1113-1125.
- [18] S.K. Sharma, H. S. Yoder and D. W. Matson. *Raman study of some melilites in crystalline and glassy states*. Geochimica et Cosmochimica Acta 52 (1988) 1961-1967.
- [19] F. L. Galeener and J. C. Mikkelsen. *Vibrational dynamics in ^{18}O substituted vitreous SiO_2* . Physical Review B 23 (1981) 5527-5530.
- [20] N. Aklouche. *Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite*. Thèse (2009).
- [21] G. A. Khater. *Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* . Ceramics International 27 (2001) 661-668.
- [22] S.H. Hong, J.F. Young, P. Yu and R. J. Kirkpatrick. *Synthesis of anorthite by the Pechini process and structural investigation of the hexagonal phase*. Journal of Materials research (5)14 (1999) 1828-1833.
- [23] D.Griffen and P. Ribbe, *Refinement of the crystal structure of celsian*. American Mineralogist 61 (1976) 414.
- [24] F. Dachille and R. Roy, *The use of infrared absorption and molar refractivities to check coordination*. Zeitschrift für Kristallographie 111 (1959) 462-470.
- [25] W.B.White, *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals*. Academic Press, New York (1975) 325-358.
- [26] W. Büssem and A. Eitel, *Die struktur des pentacalciumtrialuminats*, Zeitschrift für Kristallographie 95 (1936) 175-188.
- [27] M. N. De Noirfontaine, S. Tusseau-Nenez, C.Girod-Labianca and V. Pontikis, *Calphad formalism for portland clinker : Thermodynamic models and databases*. Journal of materials Science 47 (2012) 1471-1479.

- [28] T. Duran, S. Serena, P. Pena, A. Caballero, S. De Aza and A. H. De Azaw. *Experimental establishment of the $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ and $\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{-MgO}$ Isoplethal Sections within the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ Ternary System*. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 535-543.
- [29] E.V. Galuskin, J. Kusz, T. Armbruster, R. Bailau, I.O. Galuskina, B. Ternes and M. Murashko. *A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel district, Germany*. Mineralogical Magazine 76 (2012) 707-716.
- [30] S. Kishimoto, *Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$* . Acta Crystallographica B 67 (2011) 193-204.
- [31] K. Kajihara, S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono. *Vibrational dynamics and oxygen diffusion in a nanoporous oxide ion conductor $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ studied by ^{18}O labeling and microraman spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 14855-14861.
- [32] J.P. Eufinger, A. A. Schmidt, B. M. Lerchb and J. Janek. *Novel anion conductors- conductivity thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds C_{12}A_7 : ($X = \text{O}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}, \text{S}, \text{N}$)*. Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 6844-6857.
- [33] C. Ma, H.C. Connolly, J.R. Beckett, O. Tschauer, G.R. Rossman, A.R. Kampf, T.Z. Zega, S.A. Sweeney Smith and D.L. Schrader. *Brearleyite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$, a new alteration mineral from the NWA 1934 meteorite*. American Mineralogist 96 (2011) 1199-1206.
- [34] K. Binnemans and C. Görller-Walrand. *Application of the Eu^{3+} ion for Site Symmetry Determination*. Journal of Rare Earths 14 (1996) 173-180.
- [35] K. Driessen, V. K. Tikhomirov and C. Görller-Walrand. *Eu^{3+} as probe for rare-earth dopant site structure in nano-glass-ceramics*. Journal of Applied Physics 102 (2007) 024312.
- [36] A. Tarafder, A. R. Molla and B. Karmakar. *Processing and properties of Eu^{3+} doped transparent YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanoglass-ceramics*, Journal of the American Society 93 (2010) 3244-3251.
- [37] R. D. Shannon. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica A32 (1976) 751-767.
- [38] M. T. Harrison and R. G. Denning. *Site selective spectroscopy and molecular dynamics simulation of Eu (III) ZBALAN glasses*, Journal of Luminescence 69 (1996) 265-285.

- [39] A. M. Farias, M. Sandrini, J. R. M. Viana, M. L. Baesso, A. C. Bento, J. H. Rohling, Y. Guyot, D. De Ligny, L. A. O. Nunes, F. G. Gandra, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. H. C. Andrade and A. N. Medina. *Relationship between emission tenability and local environment in europium doped OH- free calcium aluminosilicate glasses envisaging artificial lighting*, Materials Chemistry and Physics 156 (2015) 214-219 .
- [40] Q. Zhang, J. Wang, M. Zhang and Q. Su. *Tunable bluish green to yellowish green $Ca_{2(1-x)}Sr_{2x}Al_2SiO_7 : Eu^{2+}$ phosphors for potential LED application*, Applied Physics B 92 (2008) 195-198.
- [41] X. Yu, X. Xu, P. Yang, Z. Yang, Z. Song, D. Zhon, Z. Yin, Q. Jiao and J. Qin. *Photoluminescence properties and the self-reduction process of $CaAl_2Si_2O_8 : Eu$ phosphor*, Materials Research Bulletin 47 (2012) 117-120.
- [42] G. Blasse and B.C. Grabmaier. " *Luminescent Material*," Springer, Berlin (1994) 46-50.
- [43] Z. Lian, J. Wang, Y. Lv, S. Wang and Q. Su. *The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$ glasses*, Journal of Alloys and Compounds 430 (2007) 257-261.
- [44] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang and X. Zhang. *Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals*, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4691-4694.
- [45] S.M. Lima, L. H. C. Andrade, A. C. P. Rocha, J. R. Silva, A. M. Farias, A. N. Medina, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes, Y. Guyot, and G. Boulon. *Eu^{2+} -doped OH- free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting*, Journal of Luminescence 143 (2013) 600-604.
- [46] D. L. Dexter. *A theory of Sensitized luminescence in solids*, Journal of Chimical Physics 21 (1953) 836-850.
- [47] J. Wainwright and J. Starkey. *A refinement of the structure of anorthite*, Zeitsch für Kristallographie 133 (1971) 75-84.
- [48] J. Dexpert-Ghys and B. Piriou. *Etude spectroscopique de l'ion Eu^{3+} dans un verre aluminoboro-silicate. Réunion des silicates d'aujourd'hui et demain : du cristal au liquide*. Société des Hautes Températures et Réfractaire-Société Française de Minéralogie et Cristallographie (Paris) 1987.
- [49] T. Ohgaki, A. Higashida, K. Soga and A. Yasumorz. *Eu-Doped $CaAl_2Si_2O_8$ Nanocrystalline Phosphors Crystallized from the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass System*, Journal of The Electrochemical Society 154 (2007) 163-166.
- [50] G.Gao, N.Da, S. Reibstein and L. Wondraczek. *Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics*, Optics Express 18 (2010) 575-583.

- [51] K.W. Huang, W.T. Chen, C.I. Chu, S.F. Hu, H.S. Sheu, B.M. Chen, J.M. Chen and R.S. Liu. *Controlling the activator site to tune europium valence in oxyfluoride phosphors*, Chemistry of Materials 24 (2012) 2220-2227.

Conclusion générale

L'objectif de travail de thèse a porté sur l'étude des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium et le processus de cristallisation sous forme des vitrocéramiques dans le cadre de la recherche de nouveaux phosphores pour application LED à émission blanche. Nous avons étudié trois échantillons vitreux avec différentes teneurs en silice et nous avons réussi par la suite à élaborer des vitrocéramiques cristallisées. La caractérisation des verres et des vitrocéramiques a été réalisée par différentes techniques expérimentales : l'analyse thermique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie de diffusion Raman. Les propriétés spectroscopiques de l'ion euporium dans les verres et les vitrocéramiques synthétisés ont été étudiées.

La première partie de ce travail a été consacrée aux résultats relatifs à la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium. Les verres à différentes teneurs en silice (7, 34 et 50 % en masse) sont nommés, respectivement, LSCAS, CAS34 et CAS50. L'étude par la spectroscopie de diffusion Raman a permis d'une part, de dénombrer les différents modes de vibration caractéristiques des verres alumino-silicatés de calcium et d'autre part, de suivre l'effet de variation de la teneur en silice sur le déplacement des bandes Raman. L'influence de la teneur en silice a été marquée dans la région des hautes fréquences caractéristique des modes de vibration des unités Q^n . Ces modes tendent à se déplacer vers les faibles nombres d'ondes quand la teneur en silice diminue indiquant une diminution des unités polymérisés des tétraèdres SiO_4 .

La préparation des verres sous atmosphère réductrice a induit l'existence de l'ion euporium sous deux états de valence : Eu^{2+} et Eu^{3+} . Les propriétés de luminescence de ces ions ont été étudiées. Nous avons suivi l'effet de la teneur de silice sur la variation de l'émission des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} en enregistrant des spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation à 532, 473 et LED (405 nm).

L'enregistrement des spectres d'émission sous excitation à 532 nm a permis de suivre l'émission de l'ion Eu^{3+} seulement. L'observation dans le domaine de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} connue comme étant une sonde structurale, montre la présence d'une large bande d'émission dans les trois verres, ce qui a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs sites occupés par l'ion Eu^{3+} . Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'affinement de raies de luminescence.

Nous avons suivi l'évolution des émissions simultanées des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex.}} = 473 \text{ nm}$) et l'émission seule de l'ion Eu^{2+} (LED 405 nm) en fonction de la teneur en silice. Il est à remarquer une augmentation de l'intensité de l'émission de l'ion Eu^{2+} avec un déplacement vers les faibles longueurs d'onde au fur et à mesure que la teneur en silice augmente et ceci est lié à la diminution de la basicité optique dans les verres à forte teneur en silice. Le caractère non exponentiel des courbes de déclin de l'ion Eu^{2+} ainsi que la variation de la durée de vie en modifiant la longueur d'onde d'observation ($\lambda_{\text{em.}}$) montre bien l'existence de l'ion Eu^{2+} avec une distribution de sites.

En termes d'application, les mesures des coordonnées trichromatiques ont révélé la possibilité d'ajuster la couleur de l'émission en modifiant, soit la teneur en silice, soit la longueur d'onde d'excitation, ce qui laisse ces verres promoteurs pour des applications comme diodes LED et en particulier, la LED blanche.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée aux résultats relatifs à l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés de luminescence des vitrocéramiques aluminosilicatées de calcium dopées à l'euporium. Les vitrocéramiques ont été élaborées par dévitrification des verres étudiés dans la première partie. Ces dernières ont été obtenues via un contrôle de la cristallisation pendant des traitements thermiques à 900°C . Cette température a été déterminée en se référant aux propriétés thermiques des verres. Les vitrocéramiques à différentes teneurs en silice (7, 34 et 50 % en masse) sont nommées, respectivement, GC7, GC34 et GC50.

Le contrôle de la cristallisation des vitrocéramiques GC34 et GC50 par la diffraction des rayons X a permis d'identifier deux phases la mélilite et l'anorthite. Dans le cas de la vitrocéramique GC34, la mélilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ solution solide riche en gehlénite, est la phase majoritaire alors que l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ est la phase minoritaire. Dans le cas de la vitrocéramique GC50, l'anorthite est pratiquement la phase majoritaire et la mélilite est minoritaire et c'est une solution solide riche akermanite. Dans le cas de la vitrocéramique GC7, une seule phase aluminocalcique qui est la mayenite est cristallisée majoritairement. L'étude par la spectroscopie de diffusion Raman a permis d'une part, de suivre l'évolution de la cristallisation pendant les traitements thermiques en surface et en profondeur dans l'ensemble des vitrocéramiques. et nous avons montrés que le processus de cristallisation a eu lieu en surface des échantillons et correspond typiquement à une nucléation hétérogène. D'autre part, une étude comparative avec des échantillons naturels analogues prise de la base de données RRUFF nous a permis de valider l'ensemble des résultats trouvés.

Les propriétés de luminescence des ions Eu^{3+} et Eu^{2+} dans les vitrocéramiques ont été étudiées. Dans le cas des vitrocéramiques GC34 et GC50, les mesures des spectres d'émission et les durées de vie de l'ion Eu^{3+} montrent bien son incorporation dans les phases cristallines formées. L'ion Eu^{3+} tend à occuper seulement les sites Ca^{2+} (CN= 8) de la mélilite majoritaire dans la vitrocéramique GC34 alors, qu'il tend à s'incorporer dans les sites Ca^{2+} (CN= 6 et 7) et Ca^{2+} (CN=8) respectivement, des phases anorthite et mélilite formées dans la vitrocéramique GC50. Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'affinement de raies. L'étude des spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} a permis de mettre en évidence une modification de son environnement durant la cristallisation traduite par son incorporation dans les sites Ca^{2+} après réduction de l'ion Eu^{3+} pendant les recuits. L'analyse des mesures de déclin de l'ion Eu^{2+} a montré la possibilité de l'existence d'un transfert d'énergie $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ plus marqué dans les vitrocéramiques que dans les verres entraînant ainsi une diminution de la durée de vie de l'ion Eu^{2+} dans les vitrocéramiques GC34 et GC50. Dans le cas de la vitrocéramique GC7, les spectres d'émissions et les mesures du déclin de luminescence de l'ion Eu^{3+} montrent bien que l'ion Eu^{3+} est incorporé dans la phase mayenite formée. L'analyse des spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} montre une disparition totale de son émission après recuit. Ceci peut être dû d'une part, à la non incorporation des ions Eu^{2+} dans la phase cristalline et d'autre part à la forte émission de l'ion Eu^{3+} avec l'absence du phénomène de réduction.

En terme d'application, les mesures des coordonnées trichromatiques suggèrent que la dévitrification des verres semble être une technique efficace permettant d'obtenir de nouveaux matériaux luminophores à émission intensifiée (cas des vitrocéramiques GC34 et G50) et accordable en modifiant l'excitation, ce qui laisse ces vitrocéramiques de bons candidats pour des applications comme diodes LED et en particulier la LED blanche.



Synthesis and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ co-doped calcium aluminosilicate glass–ceramics



H. Bouchouicha^a, G. Panczer^{a,*}, D. de Ligny^b, Y. Guyot^a, M.L. Baesso^c,
L.H.C. Andrade^d, S.M. Lima^d, R. Ternane^e

^a Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^b Universität Erlangen-Nürnberg, Department Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Glas und Keramik, D-91058 Erlangen, Germany

^c Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

^d Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS, C.P. 351, Dourados, MS, Brazil

^e Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE), Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna, Bizerte, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 October 2014

Received in revised form

25 November 2014

Accepted 29 November 2014

Available online 15 December 2014

Keywords:

Calcium aluminosilicate

Glass–ceramics

Eu^{3+}

Eu^{2+}

Photoluminescence

Raman

ABSTRACT

Eu^{3+} and Eu^{2+} co-doped calcium aluminosilicate glass–ceramics have been prepared by devitrification of calcium aluminosilicate glass using heat-treatment. Control of crystallization in the glass–ceramics was studied by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The results showed that crystalline phases in glass–ceramic belong to the family of melilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ as the major phase and anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as the minor phase. Luminescent properties were investigated by emission; lifetime and the color points were calculated. Emission spectra showed that Eu^{2+} entered into the crystalline phase in a two steps mechanism: first as Eu^{3+} which is then reduced to Eu^{2+} . This incorporation in the crystal enhanced Eu^{2+} emission with increasing time of heat-treatment and therefore crystallization.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

White light emitting diodes (W-LEDs) have attracted significant attention owing to their superior efficiency and longer lifetime for display and lighting [1–6]. One of the methods for making W-LEDs is the combination of UV or blue LED chips with actually one, two or three phosphor materials. At present, the most famous commercial W-LEDs are fabricated by combining blue LED chips and the YAG: Ce^{3+} yellow phosphors [7].

Over the last few decades, optical properties of rare-earth elements (REE) ions doped into various host materials have been studied extensively, mainly with respect to potential application in solid state lighting, displays, lasers, optical amplifiers, sensors, etc. [8]. Among the various REE species, europium is traditionally occupying a dominant role. The electronic configuration of Eu is $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$. In oxide matrices, it could be incorporated under its trivalent Eu^{3+} or divalent Eu^{2+} forms. In the case of Eu^{3+} , the emission corresponds to $4f^6 \rightarrow 4f^6$ transition consisting in sharp lines in the red region which are

practically independent of ligand field strength. On the other hand, Eu^{2+} doped material arises from the $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ broad transition in the blue–green region. In this last case, corresponding emission bands are typically rather broad and strongly field-dependent [9,10]. Because their broader emission can be monitored in the visible range, the Eu^{2+} doped phosphors are most important components of W-LEDs. It is known that the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} can be performed under reducing atmosphere (e.g. vacuum, H_2 or Ar). However, it has been shown that the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} can as well be performed in oxidizing atmosphere (air) in various systems such as alkaline earth aluminosilicates [11], BaMgSiO_4 [12] and $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ [13]. Co-doping these ions in various systems to combine their red (Eu^{3+}) and blue (Eu^{2+}) luminescence may be used in many applications particularly to create white light.

Recently, the potentiality of low silica calcium aluminosilicate (LSCAS) glass to generate smart lighting was studied in $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ doped samples [14] and the results showed that Eu^{2+} yellow–orange emission can be combined with Eu^{3+} red emission for white light phosphor. Over the past, we have studied Eu^{2+} doped calcium aluminosilicate (CAS) glass [15] and showed that this material is a promising phosphor toward the development of a smart lighting. However, the weak luminescence of phosphor

* Corresponding author. Tel.: +33 472 431 606.

E-mail address: gerard.panczer@univ-lyon1.fr (G. Panczer).

glass can limit their application. Therefore, REE ions doped glass-ceramics as the glass and crystalline composite dispersed in a residual glass matrix have been studied as promising material because they have very efficient luminescence, excellent heat-resistance and ease of formability [16–18]. Glass-ceramics doped with REE may improve luminescence intensity and also be a good alternative for W-LEDs because such materials combine the excellent luminescent environment of crystals and the good chemical stability of glass matrix [18].

In this study, we prepared Eu^{2+} and Eu^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics. The crystallization behaviors of glass-ceramics were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Emission spectra, lifetime measurement and color coordinates of these materials were determined.

2. Materials

Calcium aluminosilicate glass with the composition (in wt%): $(34-x/3) \text{CaO}-(27.9-x/3)\text{Al}_2\text{O}_3-(34-x/3)\text{SiO}_2-4.1\text{MgO}-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ (with $x=1$) was prepared after melting the mixture under vacuum at 1600°C for 2 h. The details about glass preparation are described elsewhere [19]. The as-prepared glass was cut into desired dimensions and polished before crystallization and subsequent characterizations. Thermal properties of fine powder of undoped mother glass measured by differential thermal analysis (DTA) at rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from room temperature to 1200°C [20] showed that the transition temperature (T_g) was 802°C and crystallization peak temperature (T_c) was 1028°C . Since in most cases the nucleation temperature is 50 – 100°C above the T_g temperature [21], the temperature range for heat treating was chosen to be 900°C .

The initial glass labeled G is visually transparent appearing with yellow color. The initial glass samples were heated at 900°C for 1.5, 2.5, 4.5, 6.5, 25 and 48 h in an ambient atmosphere (air) furnace and were labeled as GCxx, where xx is the heat treatment time (hours). To prevent time error linked with rising temperature of the samples, the furnace was first stabilized at 900°C before introducing the sample. Temperature was controlled with a Pt thermocouple in contact with the glass sample holder. The absolute error in time is therefore estimated to be less than 2 min.

3. Experimental

The crystalline phases of the sample were identified by X-ray diffraction (XRD) using a BRUKER D8-advance diffractometer using the $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Raman spectra were recorded using an Aramis Horiba Jobin-Yvon spectrometer with 633 nm laser excitation. In order to estimate the homogeneity of the crystallization, the laser was focused on the surface ($z=0$) and below ($z=-80 \mu\text{m}$) the sample through a $\times 50$ objective with a numerical aperture of 0.5 which allows a lateral resolution $< 1.5 \mu\text{m}$ and an axial resolution $< 10 \mu\text{m}$. Steady-state luminescence emission spectra of the glass and the glass-ceramics were recorded using 3 different continuous excitations: $\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ nm}$ laser (RM1000 Renishaw, 60 s of acquisition); $\lambda_{\text{ex}}=473 \text{ nm}$ laser (Aramis Horiba Jobin-Yvon, 5 s of acquisition); $\lambda_{\text{ex}}=405 \text{ nm}$ LED (ICCD I-Star Andor detector). Lifetime measurements were conducted using a pulsed optical parametric oscillator (OPO) Exspla laser (405 nm) coupled to a Jobin-Yvon HRS1 monochromator and to a Hamamatsu GaAs photomultiplier (PM) for signal detection. All the measurements were performed at room temperature.

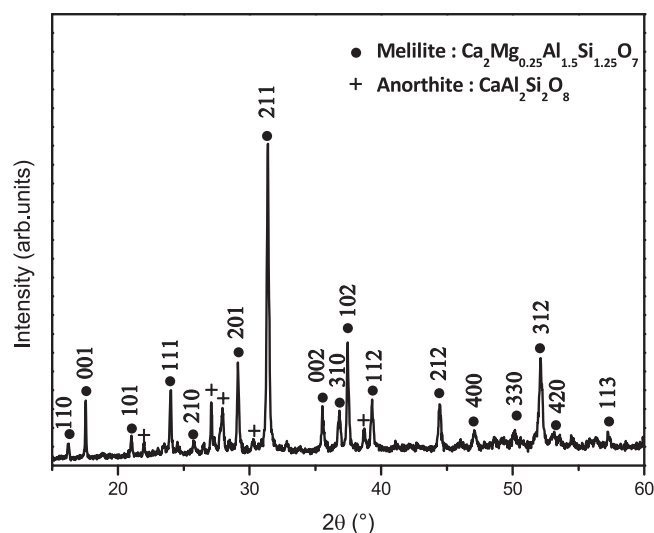


Fig. 1. XRD patterns of the glass-ceramics GC48 obtained after heat treating the G initial glass at 900°C for 48 h duration.

4. Results and discussion

4.1. Structural characterization

The initial glass samples were progressively transformed into glass-ceramics due to devitrification with the progress of heat-treatment duration. Fig. 1 shows the XRD patterns of GC48 sample. The diffraction peaks are indexed and correspond to $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ melilite phase (JCPDS 04-014-7820) with a tetragonal symmetry of the $P-4_2/m$ space group [22]. Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) is as well identified in the glass as a minor crystalline phase (JCPDS 00-041-1486) with a triclinical symmetry of the $I-1$ space group [23].

Crystallization from calcium aluminosilicate glass is far from thermodynamic equilibrium and therefore different phases may form during crystallization. The major crystalline phase is a solid solution akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)–gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) with relation Ak/Geh = 25/75 (mol%). Gehlenite is an Al-rich end-member of the melilite solid solution and forms complete series with the Mg-rich end member akermanite with a general formula of $\text{Ca}_2\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Si}_{(1+x)}\text{O}_7$. The isomorphous replacements in end members of melilite may occur by the scheme $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ [24] suggesting substitution of aluminum by Mg in the tetrahedral sites $[\text{MgO}_4]^{6-}$ and by Si in the disilicate groups $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.

Fig. 2 shows the Raman spectra of the samples in the range 200 – 1200 cm^{-1} focused on the surface ($z=0$) (a) and below ($z=-80 \mu\text{m}$) (b). In Raman spectra of calcium aluminosilicate (CAS) glass, the broad band centered at 560 cm^{-1} can be attributed to bending modes of (T–O–T) ($\text{T} \equiv \text{Al, Si}$) of SiO_4 and AlO_4 tetrahedra [25,26]. Between 800 and 1200 cm^{-1} , the Raman spectrum is characterized by the vibrational stretching of species containing various numbers of non-bridging oxygen (NBO). This spectral region is characterized by vibration modes related to stretching modes of (Al, Si–O) in tetrahedral groups with various numbers of NBO. Raman modes at approximately 1200 , 1100 , 950 , 900 and 850 cm^{-1} have been associated with aluminate or silicate tetrahedra in Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 and Q^0 species, respectively in which, 4, 3, 2, 1, and 0 are the number of bridging oxygen used to distinguish between the different tetrahedral species in the Raman results [27,28]. Raman spectra of the glass sample (Fig. 2a and b) show two bands at 560 and 910 cm^{-1} attributed to the ν (T–O–T) and to (Al, Si–O) in Q^n species respectively. We can notice the absence of Raman band at 790 cm^{-1} . This band attributed to Q^2

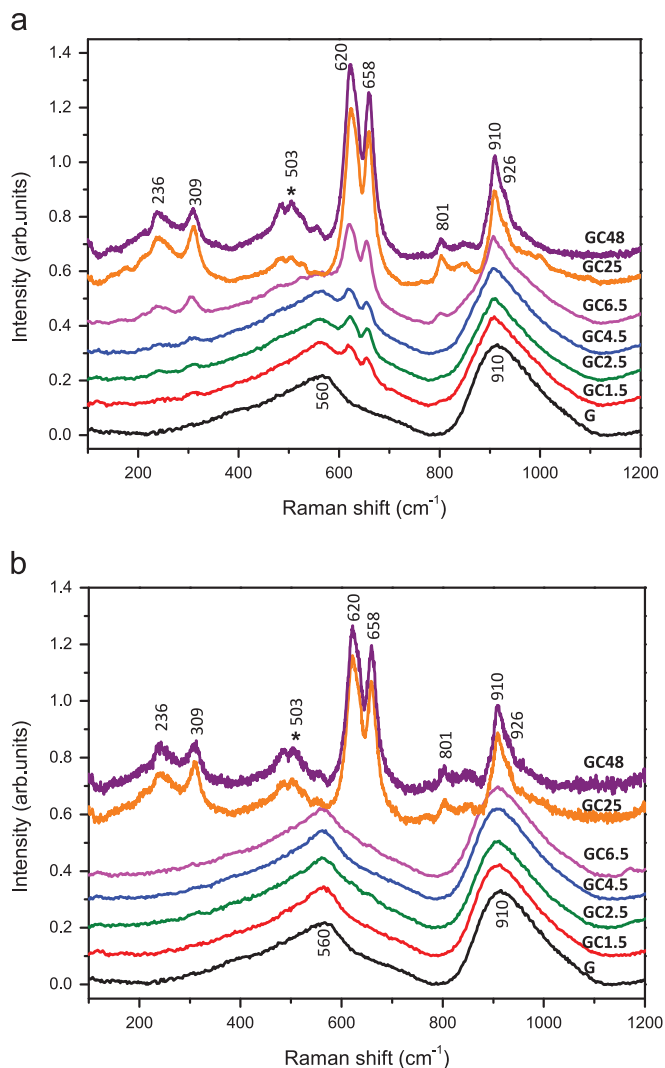


Fig. 2. Raman spectra of the initial glass G and the glass-ceramics GCxx ($\lambda_{\text{ex}}=633$ nm) obtained after heat treatment at 900 °C for various durations (xx h). (a) Raman spectra focused on the surface ($z=0$) and (b) Raman spectra focused below the surface ($z=-80$ μm). All lines correspond to melilite phase; the 503 cm^{-1} band (*) corresponds to anorthite one.

and Q^3 species of AlO_4 tetrahedra evident in LSCAS glass [28] is not observed in CAS glass, suggesting that Al is mainly in Q^4 form.

After heat treatment of the GC samples, the peak at 560 cm^{-1} decreases in intensity and a new peak at higher frequency (620 cm^{-1}) appears and increases in intensity with the time of heat-treatment. The intensity of the band at 910 cm^{-1} in Raman spectra of GC samples becomes much weaker than the intensity of the corresponding band in the glass spectrum. In addition, new bands at 236, 309, 503, 658, 801 and 926 cm^{-1} appear, indicating that crystalline phases were formed in the glass.

Comparing Raman spectra shown in Fig. 2a and b, it is clear that crystallization begins quicker at the surface ($z=0$) of the samples than in depth ($z=-80$). The most intense Raman peak (at 620 cm^{-1}) was first observed at the surface after 1.5 h of annealing (Fig. 2a), while, for the same sample focused in depth, it appears only after 25 h (Fig. 2b).

The Raman spectra of glass-ceramic GC (25–48) focused at the surface and below it were similar to the Raman spectrum of melilite like gehlenite phase [29] that presents the same vibrational bands in this region, suggesting that $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ melilite crystallizes as the major phase in agreement with XRD results.

It was observed that devitrification in most aluminosilicate glass systems containing CaO, Al_2O_3 and SiO_2 as the major components showed that crystallization occurs via surface nucleation [30,31]. So, the Raman band observed in the spectrum focused below the surface indicates that, only surface crystallization progresses in glass sample with the increase of the heat treatment duration. This phenomenon corresponds to a typical heterogeneous nucleation.

In the Raman spectrum of crystalline anorthite, the strongest band at 503 cm^{-1} which corresponds to the bending mode ν (T–O–T) [32], was observed with low intensity in the glass-ceramic samples GC (25–48), suggesting the occurrence of anorthite as minor phase (at 6.5 h) appearing after melilite crystallization which occurs at 1.5 h (Fig. 2a). The Raman bands observed at 236 and 309 cm^{-1} can be attributed to the lattice modes of $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ melilite [29]. The bands at 658 and 801 cm^{-1} involve the AlO_4 tetrahedra and that are present in melilite (gehlenite) at a site having -4 symmetry [29]. The bands at 910 and 926 cm^{-1} are assigned to symmetrical stretching ν_s of non-bridging oxygens of the disilicate groups.

4.2. Photoluminescence

The emission spectra of the Eu^{3+} doped samples under continuous 532 nm excitation are shown in Fig. 3. Emission peaks in the range (570–750 nm) are attributed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) transitions of Eu^{3+} . The strongest emission peak near 613 nm, assigned to the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ of Eu^{3+} , is dominant in all of the spectra. This peak appears when Eu^{3+} occupies non-centrosymmetric lattice center [33]. After heat-treatment, emission spectra of Eu^{3+} particularly the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition changed remarkably compared to the spectra of glass sample. This change may be a result of either multiple scattering, or caused by the incorporation of Eu^{3+} in an ordered crystalline environment. Prominent Stark splitting is observed particularly in the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} , suggesting that Eu^{3+} is efficiently incorporated in the crystalline phase. This change is most prominent when the annealing time reaches 48 h and is taken as a clear indicator that at that time of annealing, Eu^{3+} ions are predominantly incorporated into the crystalline phases.

The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is a forced electric-dipole transition and, hence, the intensity of the corresponding photoemission depends strongly on the symmetry of the Eu^{3+} environment. On the contrary, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition has a magnetic-dipole behavior and is independent of local symmetry [34]. As a result, the ratio R of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ emission intensities can be taken as a probe of the ligand asymmetry in the vicinity of Eu^{3+} ions. High values of R indicate low ligand symmetry and high bond covalency. R has been calculated to be 5.46 for the glass (G) and 4.00, 3.23, 2.71, 2.54, 2.23 and 2.09 for the glass-ceramics GC (1.5–48) respectively. The values of asymmetric ratio is greater than unity, which implies that the Eu^{3+} ion takes place in non-centrosymmetric site [35] and the decrease of these values after heat-treatment is an evidence for the incorporation of Eu^{3+} into more and more symmetric environment in the crystal.

The non-degenerate $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ emission line acquires special importance because it will reveal the presence of crystallographic sites in a given host matrix, so the analysis of this transition is very important to understand the Eu^{3+} environment. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition (570–582) (Fig. 3b), shows the presence of a broad line peaking at 578 nm labeled A for the glass and glass-ceramics GC (1.5–4.5). The second broad line that appears in the glass-ceramics GC (4.5–48) at 577 nm is labeled B. The broad line A decreases significantly and becomes secondary for the glass-ceramics at higher time: 25 and 48 h. The existence of one and two lines of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition with the progress of heat-treatment duration

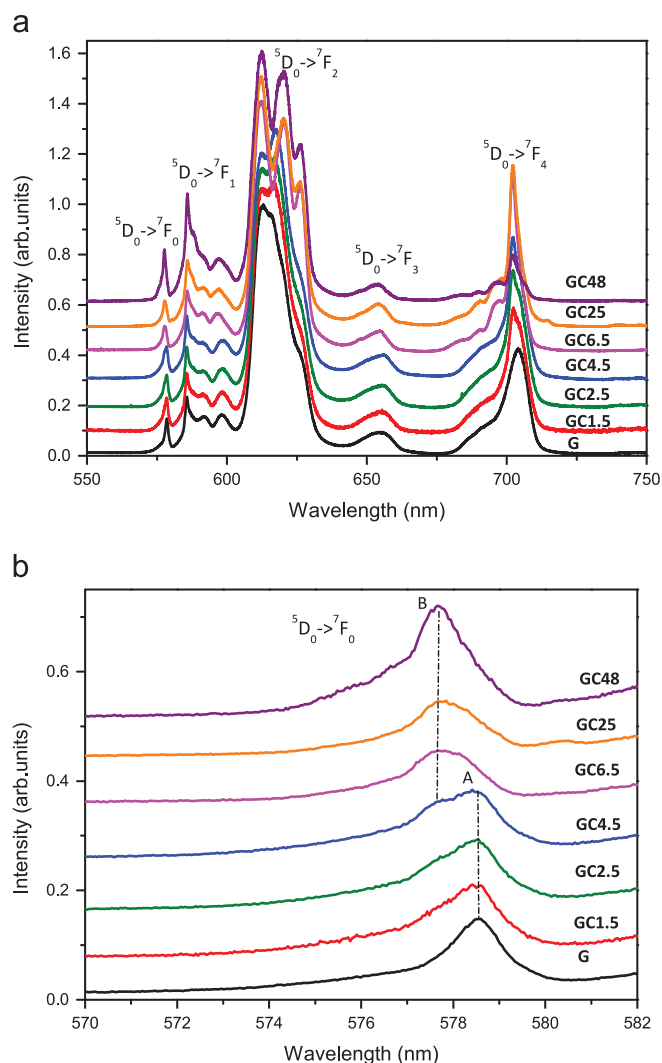


Fig. 3. Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=532$ nm) of Eu^{3+} in the initial glass G and glass-ceramics GCxx as a function of thermal duration at 900 °C (a) in the 550–750 nm range of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) transitions and (b) in the 570–582 nm range of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition. Spectra are normalized to the maximum of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

could suggest that the Eu^{3+} ions enter into crystalline phase thus formed with a change in its local environment.

Fig. 4 shows the emission spectra of the samples under continuous excitation at 473 nm (Fig. 4b shows the normalized intensity of emission spectra). The broad band at 480–900 nm regions is attributed to $4f^65d \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} . For the glass, the broad emission band of Eu^{2+} with a full-width at half-maximum (FWHM) of 4568 cm^{-1} is centered at 580 nm. Furthermore, it is possible to notice the existence of narrower peaks between 570 and 750 nm due to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=1-4$) of Eu^{3+} with the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ being dominant (Fig. 4b). However the Eu^{2+} emission is much more effective compared to Eu^{3+} one. This effect can be explained by the preparation method of the initial glass sample which was conducted under vacuum atmosphere and consequently, europium is mainly under its divalent form. Moreover, the influence of the silicon content on the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio was more deeply investigated XANES [36]. After annealing, the Eu^{3+} peaks drop down while, intensity of Eu^{2+} emission enhanced remarkably and shifted to the lower wavelength (blue-shifted) with increase of heat-treatment duration. For the glass-ceramics sample GC48, the broad emission band (FWHM= 3003 cm^{-1}) of Eu^{2+} was located at 545 nm which is close to the emission wavelength of melilite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Eu^{2+} as

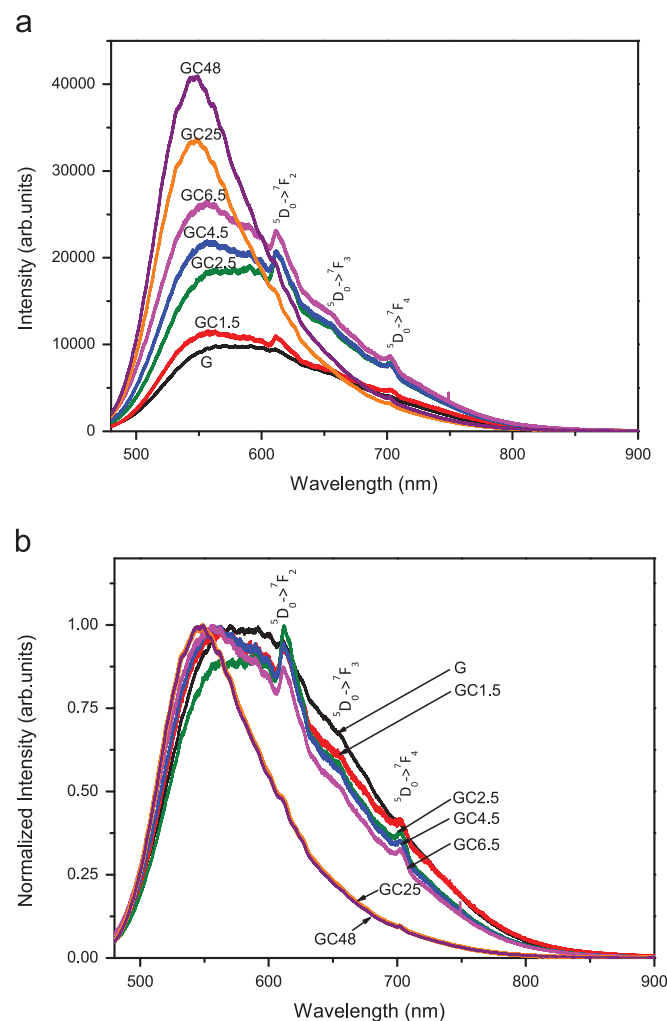


Fig. 4. Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=473$ nm) of Eu^{2+} and Eu^{3+} in the initial glass G and glass-ceramics GCxx as a function of thermal duration at 900 °C (a) as recorded and (b) normalized to the maximum intensity of the Eu^{2+} band.

reported in previous studies [37]. For Eu^{2+} doped anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [38], the broad emission band was located between 420 nm and 475 nm which is far from the band emission of Eu^{2+} in the GC48 sample. The decrease of the FWHM and the blue-shift of the Eu^{2+} emission band are due to the change in the crystal field through the crystallization process. The coordination environment and number (CN) of Eu^{2+} should be different in the silicate glassy matrix and the crystal one [39]. The enhanced phenomenon of the Eu^{2+} emission intensity can be interpreted as follows. Eu^{3+} may substitute first Ca^{2+} in the major crystalline phase (melilite $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$) because its ionic radius ($r=107\text{ pm}$, $\text{CN}=8$) is close to that of Ca^{2+} ($r=112\text{ pm}$, $\text{CN}=8$). It does not correspond to the four-coordinated Al^{3+} ($r=39\text{ pm}$) and Mg^{2+} (57 pm) as reported by Shannon [40]. The partial reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} occurs in the non-treated glassy phase and then continues during annealing and crystallization. Therefore Eu^{2+} ($r=125\text{ pm}$, $\text{CN}=8$) will replace progressively Eu^{3+} in the crystal phase.

The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} ions in air has been observed for Eu-doped glasses [41] and Eu-containing glass-ceramics [42]. The substitution defect model or charge compensation one has been proposed to explain this reduction phenomenon [41,42]. When Eu^{3+} ion is doped into crystals, it will replace Ca^{2+} . In order to maintain the charge balance, two Eu^{3+} ions are needed to substitute three Ca^{2+} ions and consequently, a negative vacancy

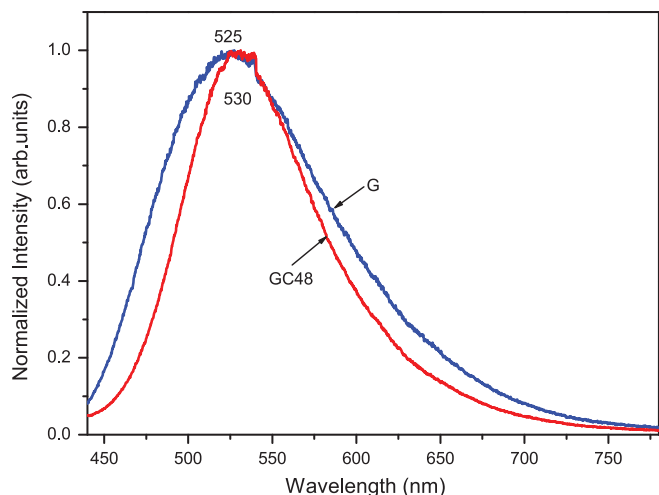


Fig. 5. Normalized emission spectra of the initial glass G and glass-ceramics GC48 under 405 nm continuous excitation.

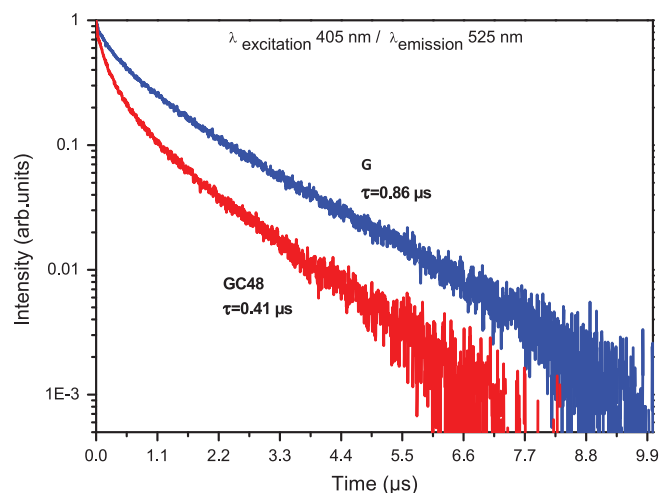


Fig. 6. Luminescence decay curves for 525 nm emission of Eu^{2+} in the initial glass G and the glass-ceramics GC48 ($\lambda_{\text{ex}}=405$ nm).

(V''_{Ca}) and two positive defects of $\text{Eu}^{2+}_{\text{Ca}}$ are formed. The (V''_{Ca}) then acts as the donor of electrons while the two defects become acceptor of electrons. Consequently, the negative charges in the vacancy (V''_{Ca}) are transferred to the Eu^{3+} ions sites ($2\text{Eu}^{3+}_{\text{Ca}}$) and reduce Eu^{3+} to Eu^{2+} ions. As a result, Eu^{3+} reduced to Eu^{2+} ions within precipitation of crystals in glass-ceramics during annealing.

According to our experiment result, it is reasonable to conclude that the enhancement in the Eu^{2+} emission with the shift of emission wavelength in the glass-ceramics GC48 close to the emission band of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$, suggested that most of the Eu^{2+} enter into the major $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ crystalline phase after the reduction of Eu^{3+} at the stage of crystallization.

Fig. 5 shows emission spectra obtained by exciting the initial glass G and glass-ceramics G48 under a continuous excitation 405 nm. For the initial glass, Eu^{2+} emission is located at 525 nm. Comparing with the Eu^{2+} emission (peaking at 580 nm) of the initial glass under excitation at 473 nm (Fig. 4), it is potentially possible to tune the emission from green (525 nm) to orange (580 nm) by changing the excitation from the UV-blue (405 nm) to blue (473 nm). After annealing, Eu^{2+} emission (excitation at 405 nm) of GC48 sample was slightly shifted to the higher wavelength (located at 530 nm) contrary to that observed under

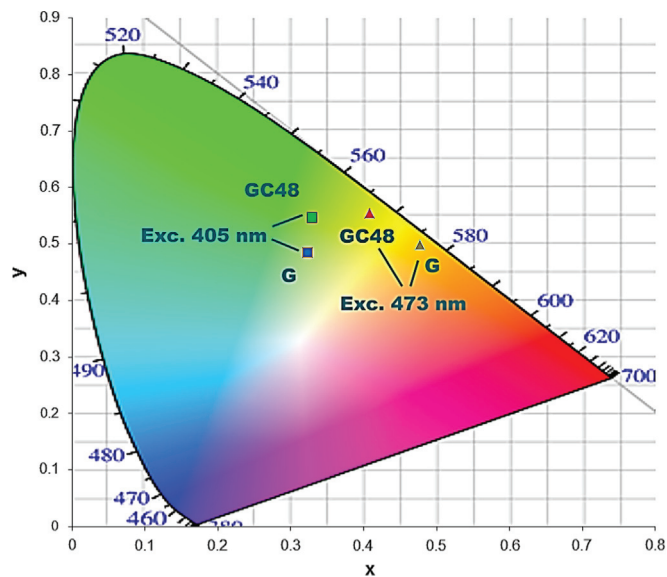


Fig. 7. CIE chromaticity diagram with the initial glass G and the glass-ceramics GC48 coordinates under 473 and 405 nm continuous excitation.

an excitation at 473 nm, in which Eu^{2+} emission was shifted to the lower wavelength (blue-shifted) (Fig. 4). The absence of this blue-shifting can be explained by the presence of different Eu^{2+} sites in the glass-ceramics, all excited at higher energy (405 nm).

Fig. 6 shows the decay curves of 525 nm emission of Eu^{2+} under excitation at 405 nm in initial glass G and glass-ceramic GC48. All decay curves are non-exponential, so they can be fitted to double exponential functions only, evidencing the presence of at least two types of Eu^{2+} -emission sites. The long lifetime is about the same in the G and GC48 ($\sim 1\text{--}1.4$ μs). The average luminescence lifetime can be derived from the following equation [43]:

$$\tau = \int t I(t) dt / \int I(t) dt$$

where $I(t)$ is the intensity at time t . In this case $\tau_{\text{Eu}^{2+}}$ is calculated to be 0.86 and 0.41 μs for G and GC48 respectively. The results show that the $\tau_{\text{Eu}^{2+}}$ of the glass-ceramics is shorter than that of the glass. The energy transfer (ET) probability deriving from electric dipole interaction [44] is inversely related with $r_{\text{D-A}}^6$, where $r_{\text{D-A}}$ is the distance from donors to acceptors. So shorter distance between rare earth led to an enhanced ET from Eu^{2+} , which is owing to the enrichment of Eu^{2+} and Eu^{3+} particularly into the major crystalline phase. Such ET processes depopulated the excited Eu^{2+} much more in the glass-ceramics than in the glass, so $\tau_{\text{Eu}^{2+}}$ of the glass-ceramics is shorter than of the glass.

Emission spectra obtained by exciting the initial glass G and glass-ceramics GC48 under excitation at 473 and at 405 nm were deconvoluted using the three colors matching function established by the Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) in 1931, known as the CIE 1931 x-y color matching functions. The (x,y) coordinates of the samples are plotted in the chromaticity diagram in Fig. 7. Under excitation at 473 nm, the broad Eu^{2+} emission for the glass G was observed in the yellow-orange region with (0.47, 0.49) CIE coordinates. After annealing glass, emission color shifted to the green-yellow region for the GC48 with (0.40, 0.55) CIE coordinates. Under excitation at 405 nm, the emission color changes after annealing from blue-green for the glass G to green for the GC48 and their CIE coordinates are (0.23, 0.48) and (0.33, 0.55) respectively. This observation shows that, this glass has a tunable emission characteristic with annealing process.

5. Conclusions

Eu^{3+} and Eu^{2+} co-doped calcium aluminosilicate glass–ceramics have been prepared by heat-treating a glass of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ system. The XRD and Raman analyses showed that, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ as the major phase and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as the minor one were crystallized at 900 °C. Eu^{3+} emission spectra in these glass–ceramics were strongly modified compared to that of the glass because Eu^{3+} was incorporated into the crystalline phase. During heating of the original glass, parts of Eu^{3+} were reduced to Eu^{2+} ions and therefore, emission intensity of Eu^{2+} was enhanced and increased with increasing heat-treatment duration. The reason of the blue-shift of the Eu^{2+} emission band corresponds to a modification of the crystal field around the Eu^{2+} ions and incorporation into $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7$ melilite phase. The color coordinates shift after annealing suggesting that crystallization process appears to be a useful technique to obtain phosphors with a tunable emission.

References

- [1] H. Yang, G. Lakshminarayana, S. Zhou, Y. Teng, J. Qiu, *Opt. Exp.* 16 (2008) 6731.
- [2] S. Liu, G. Zhao, H. Ying, J. Wang, G. Han, *Opt. Mater.* 31 (2008) 47.
- [3] C.H. Huang, W.R. Liu, T.M. Chen, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 18698.
- [4] R. Ye, S. Xu, D. Deng, Y. Hua, H. Wang, C. Li, S. Zhao, L. Huang, *J. Lumin.* 130 (2010) 2385.
- [5] H. Guo, J. Li, F. Li, H. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) J165.
- [6] P. You, G. Yin, X. Chen, B. Yue, Z. Huang, X. Liao, Y. Yao, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1808.
- [7] T. Nishida, T. Ban, N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3817.
- [8] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- [9] K.K. Mahato, S.B. Rai, A. Rai, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 979.
- [10] S.S. Babu, K. Jang, E.J. Cho, H. Lee, C.K. Jayasankar, *J. Phys. D Appl. Phys.* 40 (2007) 5757.
- [11] C. Zhang, J. Yang, C. Lin, C. Li, J. Lin, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1673.
- [12] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1202.
- [13] M.P. Saradhi, U.V. Varadaraju, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5267.
- [14] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, *Opt. Exp.* 20 (2012) 12658.
- [15] S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A.C.P. Rocha, J.R. Silva, A.M. Farias, A.N. Medina, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, Y. Guyot, G. Boulon, *J. Lumin.* 143 (2013) 600.
- [16] L.Y. Xiao, Q. Xiao, Y.L. Liu, P.F. Ai, Y.D. Li, H.J. Wang, *J. Alloy. Compd.* 495 (2010) 72.
- [17] Q. Luo, X.S. Qiao, X.P. Fan, X.H. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2875.
- [18] D.Q. Chen, Y.L. Yu, P. Huang, H. Lin, Z.F. Shan, Y.S. Wang, *Acta Mater.* 58 (2010) 3035.
- [19] A. Novatski, A. Steimacher, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, Y. Guyot, G. Boulon, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 094910.
- [20] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3613.
- [21] T.W. Cheng, Y.S. Chen, *Chemosphere* 51 (2003) 817.
- [22] P. Swainson, M.T. Dove, W.W. Schmahl, A. Putnis, *Phys. Chem. Miner.* 19 (1992) 185.
- [23] R.J. Angel, *Am. Mineral.* 73 (1988) 1114.
- [24] P.S. Dear, *Lithos* 3 (1969) 13.
- [25] Mc Millan, P. Piriou, P. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 2021.
- [26] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.* 229 (2006) 173.
- [27] L. Cormier, D. Ghaleb, D.R. Neuville, J.M. Delaye, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 255.
- [28] E.F. Schubert, J.K. Kim, *Science* 308 (2005) 1274.
- [29] S.k. Sharma, B. Simons, H.S. Yoder, *Am. Mineral.* 68 (1983) 1113.
- [30] L. Wondraczek, S. Krolkowski, P. Nass, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 4078.
- [31] S. Nishuira, S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 116 (2008) 1096.
- [32] F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5527.
- [33] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *J. Rare Earths* 14 (1996) 173.
- [34] K. Driesen, V.K. Tikhomirov, C. Görller-Walrand, *J. Appl. Phys.* 102 (2) (2007) 024312.
- [35] A. Tarafder, A.R. Molla, B. Karmakar, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3244.
- [36] A.M. Farias, M. Sandrini, J.R.M. Viana, M.L. Baesso, A.C. Bento, J.H. Rohling, Y. Guyot, D. de Ligny, L.A.O. Nunes, F.G. Gandra, J.A. Sampaio, S.M. Lima, L.H.C. Andrade, A.N. Medina, *Mater. Chem. Phys.* (2015) (submitted for publication).
- [37] Y. Penghui, Y. Xue, Y. Hongling, J. Tingming, Z. Dacheng, Q. Jianbei, *J. Rare Earths* 30 (2012) 1208.
- [38] W.B. Dai, Y.F. Lei, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3951.
- [39] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.
- [40] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [41] Z. Lian, J. Wang, Y. Lv, S. Wang, Q. Su, *J. Alloy. Compd.* 430 (2007) 257.
- [42] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang, X. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4691.
- [43] X. Liu, Y. Teng, Y. Zhuang, J. Xie, Y. Qiao, G. Dong, D. Chen, J. Qiu, *Opt. Lett.* 34 (2009) 3565.
- [44] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836.

Abstract

This work concerns the study of calcium aluminosilicate glass doped with europium and their process of crystallization as glass-ceramics as part of the search for new phosphors for white LED application. We studied three glass samples with different silica contents and have elaborated crystallized glass-ceramics. Characterization of glasses and glass-ceramics was performed by different experimental techniques: thermal analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The spectroscopic properties of the europium ion in the glass and glass-ceramic synthesized were studied.

Control of crystallization of GC34 and GC50 glass-ceramics by X-ray diffraction have been identified two phases, melilite and anorthite. In the case of the GC7 glass-ceramic, a single aluminum calcium phase, mayenite which crystallized predominantly. The study by Raman spectroscopy allowed to follow the evolution of the crystallization during heat treatment in the surface and of glass-ceramics. We have shown that the crystallization process initiate at the surface of the samples and corresponds typically to a heterogeneous nucleation. On the other hand, a comparison with similar natural samples allowed us to validate all the identifications.

In the case of GC34 and GC50 glass-ceramics, emission spectra and lifetimes of Eu^{3+} ion clearly show its incorporation into the new-formed crystalline phases. The Eu^{3+} ion occupy the Ca^{2+} sites (CN = 8) in the major melilite phase of the the GC34 glass-ceramic while, it incorporates the Ca^{2+} sites (CN = 6 and 7) and Ca^{2+} (CN = 8) of anorthite and melilite phases formed in the GC50 glass-ceramic, respectively. These results were confirmed by Fluorescence Line Narrowing (FLN) measurements. The study of emission spectra of the Eu^{2+} ion allowed highlighting changes during crystallization associated with the reduction of the Eu^{3+} ions during annealing. In the case of the low silicate GC7 glass-ceramic, emission spectra and lifetimes measurements of the Eu^{3+} ion show that the Eu^{3+} ions are incorporated into the mayenite phase.

In terms of application, the analyses of the trichromatic coordinates suggest that the glass devitrification appears to be an efficient technique to achieve new white LED phosphor materials with intensified (mainly for GC34 and G50 glass-ceramics) and tunable emission by varying composition and/or excitation.

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude des verres alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium et le processus de leur cristallisation sous forme des vitrocéramiques dans le cadre de la recherche de nouveaux phosphores pour application LED à émission blanche. Nous avons étudié trois échantillons vitreux avec différentes teneurs en silice et avons élaboré des vitrocéramiques cristallisées. La caractérisation des verres et des vitrocéramiques a été réalisée par différentes techniques expérimentales : l'analyse thermique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie de diffusion Raman. Les propriétés spectroscopiques de l'ion euporium dans les verres et les vitrocéramiques synthétisés ont été étudiées.

Le contrôle de la cristallisation des vitrocéramiques GC34 et GC50 par la diffraction des rayons X a permis d'identifier deux phases la mélilite et l'anorthite. Dans le cas de la vitrocéramique GC7, une seule phase alumino-calcique qui est la mayenite est cristallisée majoritairement. L'étude par la spectroscopie de diffusion Raman a permis d'une part, de suivre l'évolution de la cristallisation pendant les traitements thermiques en surface et en profondeur dans l'ensemble des vitrocéramiques. Nous avons montré que le processus de cristallisation a eu lieu en surface des échantillons et correspond typiquement à une nucléation hétérogène. D'autre part, une étude comparative avec des échantillons naturels analogues prise de la base de données RRUFF nous a permis de valider l'ensemble des résultats trouvés. Dans le cas des vitrocéramiques GC34 et GC50, les mesures des spectres d'émission et les durées de vie de l'ion Eu^{3+} montrent bien son incorporation dans les phases cristallines formées. L'ion Eu^{3+} tend à occuper seulement les sites Ca^{2+} (CN= 8) de la mélilite majoritaire dans la vitrocéramique GC34 alors, qu'il tend à s'incorporer dans les sites Ca^{2+} (CN= 6 et 7) et Ca^{2+} (CN=8) respectivement, des phases anorthite et mélilite formées dans la vitrocéramique GC50. Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'affinement de raies. L'étude des spectres d'émission de l'ion Eu^{2+} a permis de mettre en évidence une modification de son environnement durant la cristallisation traduite par son incorporation dans les sites Ca^{2+} après réduction de l'ion Eu^{3+} pendant les recuits. Dans le cas de la vitrocéramique GC7, les spectres d'émissions et les mesures du déclin de luminescence de l'ion Eu^{3+} montrent bien que l'ion Eu^{3+} est incorporé dans la phase mayenite formée. En terme d'application, les mesures des coordonnées trichromatiques suggèrent que la dévitrification des verres semble être une technique efficace permettant d'obtenir de nouveaux matériaux luminophores (LED blanches) à émission intensifiée (cas des vitrocéramiques GC34 et G50) et accordable en modifiant leur composition et l'excitation.
